



**UNIVERSIDADE DE
AVEIRO**

2018

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE
MATERIAIS E CERÂMICA**

**Liliana Catarina
Silva Vasconcelos**

**INVESTIGAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE PASTA
DE GRÉS RESULTANTE DA INCORPORAÇÃO DE
SUBPRODUTOS E RESÍDUOS INDUSTRIAIS**



**UNIVERSIDADE
DE AVEIRO**

2018

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE
MATERIAIS E CERÂMICA**

**Liliana Catarina
Silva Vasconcelos**

INVESTIGAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE PASTA DE GRÉS RESULTANTE DA INCORPORAÇÃO DE SUBPRODUTOS E RESÍDUOS INDUSTRIAIS

Relatório de estágio apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais realizado sob a orientação científica da Doutora Maria Paula Seabra, Investigadora do CICECO Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, coorientação do Professor Doutor João António Labrincha Baptista, Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e do Engenheiro Carlos Pinto, supervisor da empresa Grestel.

o júri

Presidente

Prof. Doutor Pedro Manuel Lima de Quintanilha Mantas
professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

Doutor Manuel Joaquim Peixoto Marques Ribeiro,
professor Adjunto do Instituto Politécnico de Viana do Castelo

Doutora Maria Paula da Silva Seabra,
investigadora da Universidade de Aveiro

Aos meus pais, por tudo o que fazem por mim.

agradecimentos

Começo por expressar o meu agradecimento aos meus orientadores, Dr^a. Paula Seabra e Prof. Dr. João Labrincha pelo conhecimento científico, pelo interesse, paciência, dedicação e incentivo demonstrado ao longo deste trabalho.

Agradeço ao Engenheiro Carlos Pinto e à Engenheira Sandra Gonçalves, por me integrarem e orientarem na Grestel, pela disponibilidade, pela partilha de conhecimento e por todas as motivações e sugestões.

À equipa do laboratório da Grestel, à Ana Cruz e à Laura Domingues, agradeço a genuína amizade, o carinho e incentivo.

Aos meus colegas e amigos da Grestel, ao Francisco, ao João, ao Mauro e à Maria João, por muitas vezes tornarem desânimos em ânimos. Por todo o apoio.

À equipa do DEMAC, por todo o apoio técnico prestado na caracterização de amostras em especial à Engenheira Célia e Engenheira Ana.

Ao João Carvalheiras pela preciosa ajuda na preparação dos ensaios de lixiviação.

Aos meus amigos de sempre e aos que a universidade de Aveiro me deu.

Agradeço à minha família, em especial aos meus pais por me permitirem chegar até aqui.

palavras-chave

grés, lamas de galvanização, lamas de anodização, valorização de subprodutos e resíduos industriais.

resumo

A valorização de subprodutos e resíduos industriais é cada vez mais um tema de interesse para as empresas. O custo associado ao seu tratamento e a necessidade de garantir a sustentabilidade das matérias-primas são o mote para o desenvolvimento da economia circular, começando pela investigação de alternativas que maximizem a reutilização dos materiais, minimizando os impactos ambientais.

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver uma pasta de grés corada a partir da incorporação de subprodutos da Grestel e resíduos de sectores industriais de tratamento de superfícies metálicas, nomeadamente as lamas de anodização e galvanização geradas na Extrusal S.A. e na Grohe, respetivamente. Procedeu-se, inicialmente, à caracterização dos subprodutos gerados na Grestel. As lamas de anodização e galvanização também foram caracterizadas e sujeitas a um pré-tratamento (calcinação), de forma a testar a sua reutilização. Os resultados da caracterização química dos resíduos provenientes das indústrias de tratamento de superfícies revelaram o seu potencial para substituir matérias-primas virgens. Desenvolveram-se pastas com diferentes formulações as quais foram submetidas a dois ciclos de cozedura distintos (temperatura máxima de 1165 °C e 1095 °C), para averiguar a influência da adição dos subprodutos e resíduos nas características finais dos produtos cozidos a temperaturas diferentes. O produto final foi caracterizado tendo-se determinado a percentagem de absorção de água, o módulo de rotura à flexão, a cor (coordenadas CIEL*a*b*), o coeficiente de expansão térmica, a resistência ao impacto no bordo e ao choque térmico. Foram ainda efetuados testes de lixiviação para avaliar os teores de chumbo, cádmio, níquel e cromo lixiviados. Os resultados obtidos permitiram aferir que os valores lixiviados pelas peças cozidas à temperatura de 1165 °C são inferiores aos limites admissíveis para esta tipologia de produtos. Atendendo ao elevado teor em alumina das lamas de anodização testou-se a sua incorporação no engobe utilizado nas placas refratárias, substituindo a alumina primária e reduzindo a percentagem de zircónia. Os resultados obtidos mostraram o bom desempenho deste engobe - as placas refratárias resistiram a vários ciclos de cozedura durante 15 dias.

Keywords

Stoneware, industrial waste, galvanizing sludge, anodizing sludge, valorization of industrial waste and subproducts.

abstract

Adding value to the subproducts and industrial waste is an interesting topic to the companies. The cost associated with its treatment and the need to guarantee the raw materials sustainability are the key factors for the circular economy development, starting with the research of alternatives that maximize the materials reuse, minimizing the environmental impacts.

The main aim of this work is to develop colored stoneware pastes through the incorporation of Grestel subproducts and wastes from metal surface treatment companies, namely the anodizing and the galvanizing sludge's generated, respectively, in Extrusal S.A. and Grohe. The subproducts generated at Grestel and the anodizing and galvanizing sludge's were characterized. The sludge were subjected to a pre-treatment (calcination) in order to test their reuse. The results of the chemical characterization of the sludge's from the surface treatment industries revealed their potential as secondary raw materials.

Different formulations were developed which were submitted to two different firing cycles (maximum temperature of 1165 ° C and 1095 ° C), to assess the influence of the subproducts and residues addition on the final characteristics of the products sintered at different temperatures.

The final product was characterized by determining the water absorption, the flexural strength, the color (CIEL*a*b coordinates), the thermal expansion coefficient, the edge impact resistance and the thermal shock resistance. Leaching tests were also carried out to evaluate the levels of lead, cadmium, nickel and chromium leached. The obtained results allowed to verify that the values leached by the sintered pieces at 1165 °C are below the limits allowed for these products.

The incorporation of anodizing sludge into the engobe of the refractory plates was also tested, replacing the commercial alumina and reducing the percentage of zirconia. The obtained results proved the good performance achieved since the refractory plates resisted to several firing cycles during 15 days.

Índice

Lista de figuras	xvii
Lista de tabelas.....	xix
Lista de abreviaturas.....	xxi
Capítulo 1	1
1. Enquadramento	1
1.1. Apresentação da empresa	2
1.2. Objetivos	2
1.3. Organização da dissertação.....	3
Capítulo 2	5
2. O sector da indústria cerâmica em Portugal.....	7
2.1. Economia circular na indústria cerâmica	8
2.2. Resíduos em estudo.....	10
2.2.1. Indústria cerâmica	10
2.2.2. Indústria de anodização de alumínio	12
2.2.3. Indústria de galvanização de superfícies	13
2.2.4. Incorporação de resíduos em produtos cerâmicos.....	14
2.3. Processamento de materiais cerâmicos.....	15
2.3.1. Constituintes da pasta cerâmica	16
2.3.1.1. Argilas.....	16
2.3.1.2. Feldspatos	17
2.3.1.3. Areias	17
2.3.1.4. Aditivos que conferem cor à pasta	18
2.3.2. Processos de conformação.....	18
2.3.3. Secagem	20
2.3.4. Cozedura	20
Capítulo 3	23
3. Procedimento Experimental.....	24
3.1. Proveniência dos subprodutos e resíduos	24
3.2. Caracterização dos subprodutos e resíduos.....	26
3.2.1. Distribuição granulométrica.....	27
3.2.2. Composição química.....	27
3.2.3. Composição mineralógica	28
3.2.4. Caracterização térmica	29

3.2.5.	Caracterização morfológica	29
3.2.6.	Fusibilidade e deformação	30
3.3.	Preparação das pastas	30
3.3.1.	Pré-tratamentos	31
3.3.1.1.	Calcinação	31
3.3.1.2.	Moagem	31
3.3.1.3.	Peneiração	32
3.4.	Definição das formulações	32
3.4.1.	Preparação das amostras	34
3.5.	Caracterização das pastas	35
3.5.1.	Distribuição granulométrica	36
3.5.2.	Retração verde-seco e seco cozido	36
3.5.3.	Perda ao rubro	36
3.5.4.	Absorção de água	37
3.5.5.	Resistência mecânica em cru e em cozido	37
3.5.6.	Análise dilatométrica	38
3.5.7.	Plasticidade	38
3.6.	Preparação e aplicação do engobe nas placas refratárias	39
3.7.	Caracterização do produto final	40
3.7.1.	Avaliação da toxicidade da pasta	40
3.7.2.	Resistência ao impacto no bordo	41
3.7.3.	Resistência ao choque térmico	41
3.7.4.	Coordenadas de cor ($L^*a^*b^*$)	42
Capítulo 4	43
4.	Resultados e discussão	45
4.1.	Caracterização dos subprodutos e resíduos	45
4.1.1.	Distribuição granulométrica	45
4.1.2.	Caracterização química	47
4.1.3.	Fusibilidade e deformação	53
4.1.4.	Caracterização térmica	55
4.1.5.	Caracterização Mineralógica	62
4.1.6.	Caracterização microestrutural (MEV) e química (EDX)	65
4.2.	Caracterização da pasta	68
4.2.1.	Distribuição granulométrica	68
4.2.2.	Coeficiente de plasticidade de Pfefferkorn	69
4.2.3.	Retração verde-seco e seco-cozido	70

4.2.4. Perda ao rubro	71
4.2.5. Absorção de água	72
4.2.6. Resistência mecânica	73
4.2.7. Dilatometria	74
4.2.8. Coordenadas de cor (L*a*b)	77
4.3. Caracterização do produto final	79
4.3.1. Avaliação da toxicidade da pasta	81
4.3.2. Resistência ao impacto no bordo	82
4.3.3. Resistência ao choque térmico	82
4.4. Caracterização do engobe	83
5. Conclusão e trabalhos futuros	84
6. Bibliografia	87

Lista de figuras

Figura 1 - Exemplo de sequência típica da Economia Circular (República Portuguesa, 2017) [6].	8
Figura 2 - Fluxograma produtivo da Grestel	11
Figura 3 - Subprodutos gerados na Grestel: a) aparas de pasta da conformação roller; b) caco cru vidrado; c) caco cru (não vidrado) e d) lamas da ETARI.	25
Figura 4 - Pó proveniente do sistema de despoeiramento, das máquinas de vidragem automática.	25
Figura 5 - a) lamas de anodização geradas na Extrusal, S.A b) lamas de galvanização provenientes da Grohe.	26
Figura 6 - Procedimento experimental: caracterização dos subprodutos e resíduos; preparação de amostras e caracterização da pasta.	27
Figura 7 - Suporte do teste de fusibilidade.	30
Figura 8 - Curva de cozedura do forno contínuo da Grestel.	35
Figura 9 - Curva de cozedura do forno intermitente da Grestel.	35
Figura 10 - Placas refratárias com os engobe 1 e 2 aplicados.	40
Figura 11 - Teste de resistência mecânica ao impacto no bordo, norma EN 12980: 2000.	41
Figura 12 - Espaço de cor CIELAB.	42
Figura 13 - Distribuição granulométrica dos subprodutos gerados na Grestel: aparas Roller, caco cozido, caco cru, lamas ETARI, pó despoeiramento e caco cru vidrado.	46
Figura 14 - Distribuição granulométrica das lamas de anodização (LA) e de galvanização (LG).	47
Figura 15 - Teste de fusibilidade do: a) pó de despoeiramento e 1º lote lamas da ETARI; b) caco cru vidrado; c) 2º lote das lamas da ETARI.	54
Figura 16 - Deformação dos provetes das lamas da ETARI, a) 1º lote, b) 2º lote.	54
Figura 17 - Deformação dos provetes de caco cru vidrado.	55
Figura 18 - Análise ATD e TG do caco cru (não vidrado).	55
Figura 19 - Análise ATD e TG do caco cru vidrado.	56
Figura 20 - Análise ATD e TG do caco cozido	57
Figura 21 - Análise ATD e TG das Lamas da ETARI.	58
Figura 22 - Análise ATD e TG do pó de despoeiramento.	59
Figura 23 - Análise ATD e TG das lamas de anodização secas.	59
Figura 24 - Lamas de anodização calcinadas a diferentes temperaturas a) 700 °C b) 1165 °C.	61
Figura 25 - Análise ATD e TG da lama de galvanização seca.	61
Figura 26 - Lamas de galvanização calcinadas a) 600 °C b) 1165 °C.	62
Figura 27 - Difrátogramas de raio X dos subprodutos gerados na Grestel; Q - Quartzo; m - Mulite; M - Moscovite; C - Caulinite e K – Calcite.	63
Figura 28 - Difrátogramas de raios X das lamas de anodização calcinadas a: 1165 °C (a); 700 °C (b); 450 °C; e secas (d).	64
Figura 29 - Difrátogramas de raios X das lamas de galvanização sem calcinação e calcinadas a 600 e 1165 °C. Q - Quartzo, K - carbonato de cálcio, C - espinela de óxido de cobalto e cromo, N - óxido de níquel.	65
Figura 30 - Micrografia obtida por MEV de pós de lamas de anodização calcinadas a 1165°C.	66
Figura 31 - Espectro de EDX das lamas de anodização calcinadas a 1165°C.	66
Figura 32 - Micrografias obtidas por MEV das lamas de galvanização calcinadas a 1165 °C.	67
Figura 33 - Espectro de EDX das lamas de galvanização calcinadas a 1165 °C.	67

Figura 34 - Curva dilatométrica dos provetes formulados a partir de: PB5CC; PB5CC5LG ₁₁₆₅ ; PB5CC5LG ₁₁₆₅ 5S; PB10CC5LG ₁₁₆₅ ; PB10CC5LG ₁₁₆₅ 5LA ₁₁₆₅ em cru.....	75
Figura 35 - Curva dilatométrica dos provetes formulados a partir de: PB5CC; PB5CC5LG ₁₁₆₅ ; PB5CC5LG ₁₁₆₅ 5S; PB10CC5LG ₁₁₆₅ ; PB10CC5LG ₁₁₆₅ 5LA ₁₁₆₅ cozidos a 1095 °C.	76
Figura 36 - Provetes ordenados por ordem crescente (% em massa) de resíduos adicionados: a) cozidos a 1095 °C; b) cozidos a 1165°C.	77
Figura 37 - Peças conformadas por enchimento de barbotina e cozidas a 1165 °C. a) Formulação PB b) formulação PB2LG1165 c) formulação PB3LG11652LA1165 d) formulação PB5LG1165.....	79
Figura 38 - Pratos conformados por prensagem a partir da formulação PB3LG ₁₁₆₅ 2LA ₁₁₆₅ a) prato seco b) prato vidrado e cozido a 1165 °C.	80
Figura 39 - Peças conformadas a partir da formulação PB10CC5LG ₁₁₆₅ 5LA ₁₁₆₅ cozidas a) 1095 °C e b)1165 °C.....	81
Figura 40 - Placas refratárias após 15 dias de utilização.	83

Lista de tabelas

Tabela 1 - Exportações de produtos cerâmicos (valores em euros) adaptado de APICER - comércio internacional de produtos cerâmicos ano de 2017 [4].	7
Tabela 2 - Resíduos resultantes da produção de produtos cerâmicos e respetivos códigos LER (Decisão 2014/955/EU).	12
Tabela 3 - Estimativa da quantidade de subprodutos gerados na Grestel.	24
Tabela 4 - Estimativa da quantidade dos resíduos em estudo gerados anualmente na Grohe e na Extrusal.	26
Tabela 5 - Formulação da pasta base.	33
Tabela 6 - Formulações testadas a partir da pasta base.	33
Tabela 7 - Formulações desenvolvidas para o engobe e o engobe usado na Grestel.	39
Tabela 8 - Composição química do caco cru.	48
Tabela 9 - Composição química do caco cru vidrado.	48
Tabela 10 - Composição química do caco cozido.	49
Tabela 11 - Composição química das lamas de ETARI.	50
Tabela 12 - Composição química do pó de despoeiramento.	51
Tabela 13 - Composição química das lamas de galvanização secas e calcinadas a 1165 °C.	52
Tabela 14 - Composição química das lamas de anodização secas e calcinadas a 1165 °C.	53
Tabela 15 - Perda de massa das lamas de anodização calcinadas a 700 e 1165 °C.	60
Tabela 16 - Perda de massa das lamas de galvanização calcinadas a 600 e 1165 °C.	62
Tabela 17 - Valores de D10, D50 e D90 obtidos a partir das curvas da distribuição granulométrica das formulações desenvolvidas.	68
Tabela 18 - Valores de % de humidade, % deformação e coeficiente de plasticidade de Pfefferkorn determinados nas pastas formuladas.	69
Tabela 19 - Valores da retração verde-seco e seco-cozido dos provetes cozidos a 1095 e 1165 °C.	70
Tabela 20 - Perda ao rubro dos provetes conformados a partir das formulações desenvolvidas e cozidos à temperatura de anel de 1095 e 1165 °C.	71
Tabela 21 - Resultados de absorção de água dos provetes conformados a partir das diferentes formulações.	72
Tabela 22 - Resistência mecânica em cru e cozido dos provetes conformados a partir das diferentes formulações.	73
Tabela 23 - Coeficientes de expansão térmica entre 200 e 400 °C.	76
Tabela 24 - Coordenadas de cor dos provetes.	78
Tabela 25 - Valores máximos da concentração de Pb e Cd que definem a toxicidade dos produtos, removidos por lixiviação de acordo com a norma ASTM C738.	81
Tabela 26 - Concentrações dos elementos: Cr, Ni, Cd e Pb determinadas por ICP a partir da solução de lixiviação.	82

Lista de abreviaturas

ETARI	Estação de tratamento de águas residuais industriais
LG	Lamas de galvanização
LA	Lamas de anodização
PB	Pasta base
CC	Caco cozido
S	Sílica
TG	Termogravimétrica
ATD	Análise termodiferencial
DRX	Difração de raios X
FRX	Florescência de raios X
MEV	Microscopia eletrónica de varrimento
EDX	Espectroscopia de raio X por dispersão de energia
L*	Coordenada colorimétrica na escala de branco/preto
a*	Coordenada colorimétrica na escala de vermelho/verde
b*	Coordenada colorimétrica na escala de azul/amarelo

Capítulo 1

Introdução e objetivos

1. Enquadramento

O desenvolvimento tecnológico, aliado à necessidade de responder às exigências de uma sociedade consumista, tem conduzido a um aumento da produtividade industrial em vários sectores. Isto tem provocado, o incremento do volume de subprodutos e resíduos gerados e a diminuição dos recursos naturais disponíveis.

Uma das maiores preocupações das empresas, nos dias que correm, é a valorização dos subprodutos e resíduos industriais que geram. Muitas vezes os resíduos são considerados complexos e potencialmente perigosos, sendo os aterros sanitários industriais o seu principal destino. No entanto, esta solução tem vindo a ser restringida, assistindo-se a um esforço cada vez maior para o seu reaproveitamento. A sua valorização tem importância ambiental e económica, uma vez que os subprodutos e os resíduos podem substituir parte dos recursos naturais utilizados, evitando a sua exaustão e permitindo a redução dos custos associados à sua gestão [1]. Fomentar a reutilização e a reciclagem de resíduos com vista a prolongar o seu ciclo de vida, desenvolvendo estratégias de economia circular é cada vez mais uma das prioridades das empresas. De entre as inúmeras vantagens da reutilização/ incorporação de subprodutos e resíduos podem citar-se as seguintes [2]:

- Diminuição da quantidade de material enviado para aterro, diminuindo assim os custos associados à sua gestão (transporte e deposição);
- Economia de energia e de recursos naturais;
- Melhoria da imagem da empresa perante o consumidor;
- Inertização ou imobilização de elementos potencialmente tóxicos, nos produtos a desenvolver.

Existem estudos que demonstram que uma ampla variedade de resíduos pode substituir as matérias-primas convencionais, permitindo economizar o consumo de matérias-primas virgens, e assim poupar recursos para as gerações futuras e preservar o ambiente, permitindo um desenvolvimento sustentável [2].

Com base no conceito de economia circular, alguns dos subprodutos e resíduos gerados nos processos industriais podem retornar ao processo produtivo ou servir como matéria-prima para outras indústrias. Este facto providência rendimentos para ambas as partes. Para as empresas que os usam, permite diminuir os gastos com as matérias-primas. Para as que os geram porque evita os custos de transporte e deposição em aterro e, em alguns casos, ainda pode ser uma fonte de rendimento. O diploma referente ao regime geral da gestão de resíduos, o Decreto-Lei n.º 73/2011, estabelece requisitos para que substâncias ou objetos resultantes de um processo produtivo, cujo principal

objetivo não seja a sua produção, possam ser considerados subprodutos e não resíduos. No entanto para que o resíduo possa ser considerado subproduto, tem de cumprir determinadas condições [3]:

- Existir a certeza da sua posterior utilização;
- Poder ser utilizado diretamente, sem qualquer outro processamento que não seja o da prática industrial normal;
- A sua produção ser parte integrante de um processo produtivo;
- Cumprir os requisitos relevantes como produto em matéria ambiental e de proteção da saúde e não provocar impactes globalmente adversos do ponto de vista ambiental ou da saúde humana, face à posterior utilização específica.

A implementação de legislação e normas ambientais cada vez mais restritivas e o aumento da competitividade exigem que as empresas sejam cada vez mais eficientes do ponto de vista produtivo e ambiental. O aumento da produção industrial deverá estar associado a menores consumos de matérias-primas e geração de resíduos [3].

1.1. Apresentação da empresa

A Grestel é uma empresa que se dedica à produção de louça de mesa em grés fino. Foi fundada em 1998 na zona industrial de Vagos, distrito de Aveiro, e atualmente é constituída por três unidades fabris e conta com cerca de 620 colaboradores. A Grestel é líder nacional na produção de artigos em grés fino, aposta na inovação e na qualidade do produto final. Além disso a empresa incentiva as boas práticas de proteção ambiental, utilizando como processo de consolidação a monocozedura a alta temperatura (1180° C), o que permite economizar energia e reduzir as emissões para a atmosfera.

1.2. Objetivos

O objetivo deste projeto é desenvolver uma pasta de grés corada, a partir da incorporação de alguns dos subprodutos gerados na empresa e de resíduos de empresas de outros sectores. O projeto é desenvolvido em duas fases. Na primeira é formulada uma pasta que incorpora os subprodutos gerados exclusivamente na Grestel. Na segunda fase são incorporados resíduos do tratamento de superfícies metálicas - Extrusal (lamas de anodização do alumínio) e Grohe (lamas de processos de galvanização).

1.3. Organização da dissertação

Esta dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos. No capítulo 1 apresenta-se a introdução geral, a contextualização do tema, a apresentação da empresa, os objetivos e a organização da dissertação. O estado atual da indústria cerâmica nacional, a evolução da economia circular nesta indústria, a descrição geral do processo de fabrico dos materiais cerâmicos, a abordagem às indústrias envolvidas e aos resíduos gerados e o estado de arte relativo à incorporação de resíduos industriais em produtos cerâmicos são apresentados no capítulo 2. O capítulo 3 apresenta a descrição e quantificação dos subprodutos e resíduos utilizados, pré-tratamentos aplicados e a metodologia utilizada na sua caracterização e na preparação das pastas. No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados da caracterização dos subprodutos e dos resíduos, bem como das pastas formuladas e dos produtos finais. Por último, no capítulo 5, apresentam-se as conclusões e sugestões de trabalho futuro.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2. O sector da indústria cerâmica em Portugal

O sector da indústria cerâmica é um sector relevante no tecido empresarial do país, sendo um dos sectores industriais com maior importância a nível nacional, pela quantidade de pessoas que emprega, faturação e valor das exportações. Este sector que é constituído maioritariamente por pequenas e médias empresas, emprega cerca de 15.900 trabalhadores num total de 1.127 empresas. Segundo os dados divulgados pelo INE em 09/02/18 (Tabela 1), as exportações de produtos cerâmicos no ano de 2017 ascendeu a 714.400.779 euros, representado um aumento de 1,9 % em relação ao ano anterior. Em 2017 a exportação de produtos cerâmicos representou 1,3 % das exportações totais de bens.

Este setor encontra-se subdividido em cinco subsectores tendo em conta as matérias-primas usadas e as propriedades e aplicações dos produtos obtidos, nomeadamente: Cerâmica Estrutural, Pavimentos e Revestimentos cerâmicos, Louça Sanitária, Cerâmica Utilitária e Decorativa e Cerâmicos Especiais. Como se pode verificar pela Tabela 1 os subsectores que mais contribuíram para as exportações foram os subsectores de cerâmica utilitária e decorativa (36,5%), os pavimentos e revestimentos cerâmicos (35,7%) e por último os aparelhos para usos sanitários (21,8%).

Tabela 1 - Exportações de produtos cerâmicos (valores em euros) adaptado de APICER - comércio internacional de produtos cerâmicos ano de 2017 [4].

Produtos cerâmicos	2016 JAN-DEZ	2017 JAN-DEZ	Variação %	Tendência
Telhas cerâmicas	20.954.847	18.539.781 (2,6%)	-11,5 %	↓
Pavimentos e revestimentos cerâmicos	246.684.683	255.127.246 (35,7%)	3,4 %	↗
Aparelhos para usos sanitários	150.860.690	155.711.885 (21,8%)	3,2 %	↗
Cerâmica utilitária e decorativa	251.741.813	260.454.958 (36,5%)	3,5 %	↗
Outros produtos cerâmicos	31.143.479	24.566.909 (3,4%)	-21,1 %	↓
Total	701.385.512	714.400.779	1,9 %	↗

2.1. Economia circular na indústria cerâmica

A economia circular é baseada num modelo de desenvolvimento sustentável e eficiente que aposta em manter o valor dos produtos e materiais durante o maior tempo possível, seguindo o princípio do multi-R (reduzir, retomar, reparar, reutilizar, reciclar, recuperar, redistribuir, redesign) [4]. O modelo de economia circular assume que no final de vida útil de um produto, este pode retomar à natureza na forma de resíduo com o menor impacto ambiental possível, ou pode reentrar no ciclo produtivo como recurso/matéria-prima para um novo processo produtivo e desta forma fechar o ciclo (Figura 1).

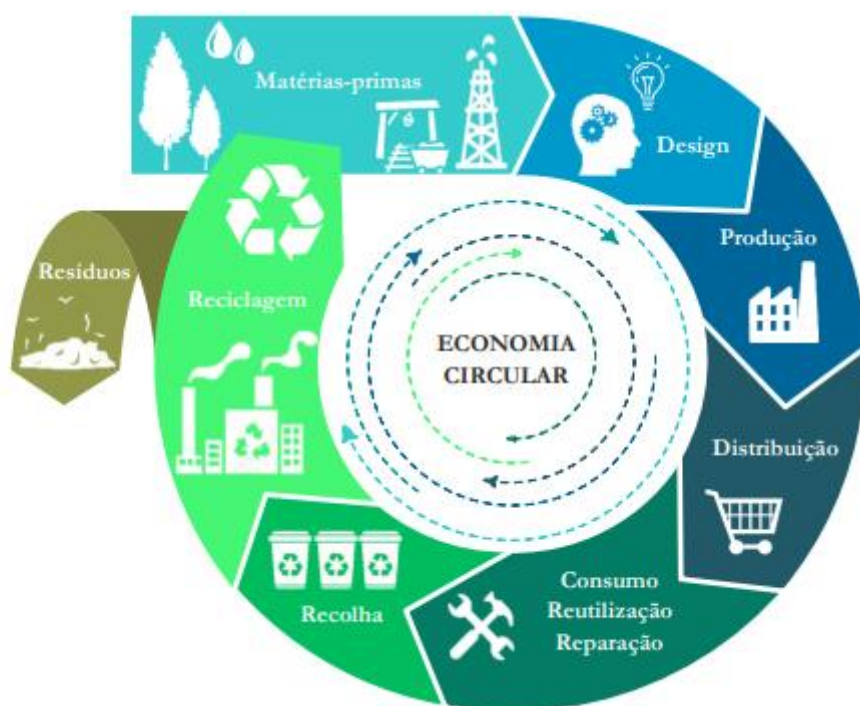


Figura 1 - Exemplo de sequência típica da Economia Circular (República Portuguesa, 2017) [6].

O atual modelo económico linear é baseado numa abordagem de “extração, produção e eliminação”, onde todos os produtos atingem eventualmente o estatuto de “fim de vida útil”. Este facto provoca a escassez de matérias-primas e os consequentes impactes ambientais. O novo conceito de economia circular pretende adaptar novos fluxos circulares de “reutilização, reparação e renovação”, implicando a utilização dos recursos de uma forma mais eficiente e reutilizá-los de modo a prolongar o tempo de vida útil do produto [4][5].

Em suma, o principal objetivo da economia circular é a valorização dos subprodutos e resíduos gerados e a minimização de desperdícios em todo o ciclo produtivo. E é vista

como um elemento fulcral para promover a dissociação entre o crescimento económico e o aumento do consumo de recursos [5].

No caso da indústria cerâmica, a aplicação dos conceitos da economia circular pode ter contributos nas diferentes etapas do ciclo produtivo:

- Na produção, através do aumento da eficiência energética e da reutilização da água. No aproveitamento dos subprodutos pela própria indústria ou como matéria-prima para outras indústrias e na incorporação de resíduos provenientes de outros sectores industriais.
- Na extensão do ciclo de vida, com a criação de modelos e sistemas de recuperação, reuso e reciclagem dos subprodutos. O modelo *upcycling* que permite a “reutilização criativa”, é um processo de reconversão de resíduos em novos materiais ou produtos de maior valor acrescentado. O *downcycling* é um processo de reconversão de resíduos em novos materiais ou produtos de menor qualidade/funcionalidade [5].

A implementação dos conceitos da economia circular na indústria cerâmica permite o desenvolvimento de uma simbiose industrial em que todas as indústrias envolvidas colaboram no uso eficiente dos recursos. Para que o aproveitamento dos subprodutos e resíduos seja benéfico é necessário o desenvolvimento de circuitos fechados onde os resíduos e subprodutos podem ser reutilizados. A indústria cerâmica tem investido na inovação no âmbito na economia circular. Os principais subprodutos resultantes do processo cerâmico: caco cru, caco cozido, lamas de ETARI e pó de despoeiramento são atualmente usados como matérias-primas secundárias noutros produtos como, por exemplo, o cimento e as argamassas com ganhos na eficiência de recursos e na redução de emissões de CO₂. A incorporação dos resíduos gerados no próprio processo produtivo é também uma situação recorrente [4] [6].

Apesar dos visíveis benefícios criados com a implementação da economia circular, existem ainda muitas limitações impostas às empresas e que estão relacionadas, essencialmente, com questões burocráticas, com os tratamentos dos resíduos e com a incerteza da qualidade (variabilidade) da matéria-prima secundária [6].

2.2. Resíduos em estudo

Neste subcapítulo é feita a apresentação dos subprodutos e resíduos provenientes dos sectores industriais em estudo, assim como uma breve descrição da sua origem.

2.2.1. Indústria cerâmica

O ciclo de vida dos materiais cerâmicos é longo, tratando-se de produtos com grande durabilidade e, em muitos casos, passíveis de reciclagem. O impacto ambiental desta atividade industrial é significativo devido, essencialmente, às quantidades de subprodutos e resíduos gerados, às emissões de CO₂ e às grandes quantidades de matérias-primas, energia e água gastas durante o processo de fabrico.

A Grestel compra a pasta já preparada (barbotina e pasta plástica) pelo que o processo de fabrico dos produtos cerâmicos inicia-se com a sua conformação. Esta pode ser efetuada de várias formas: conformação roller; prensagem plástica; enchimento tradicional e enchimento sob pressão. Depois da conformação seguem-se os processos de acabamento, secagem, vidragem, decoração, e termina com a cozedura (monocozedura). Todas estas etapas originam subprodutos, a seguir discriminados.

Nos processos de conformação que utilizam pasta plástica os subprodutos gerados são aparas de pasta. Da lavagem e limpeza, nomeadamente dos equipamentos de vidragem, resultam águas residuais que contêm, essencialmente, partículas muito finas de vidrado e pasta [7]. As águas residuais depois de tratadas dão origem às lamas de ETARI. A quantidade e a composição destas lamas variam consideravelmente, uma vez que resultam dos diferentes processos de conformação e os vidrados utilizados são muito variados (composição e cor). Da aspiração das máquinas de vidragem automática resulta o pó de despoeiramento. As perdas do processo produtivo consistem sobretudo em materiais não conformes, ou seja, que não satisfazem a qualidade requerida, e quebras (caco cru, caco vidrado cru, caco vidrado cozido) que ocorrem durante o processo produtivo. Os subprodutos e resíduos referidos anteriormente são classificados como inertes, com a exceção das lamas que são consideradas como resíduo não perigoso. Na Figura 2 apresenta-se o fluxograma produtivo da Grestel e os subprodutos e resíduos gerados. Os subprodutos em estudo estão assinalados na figura com um círculo.

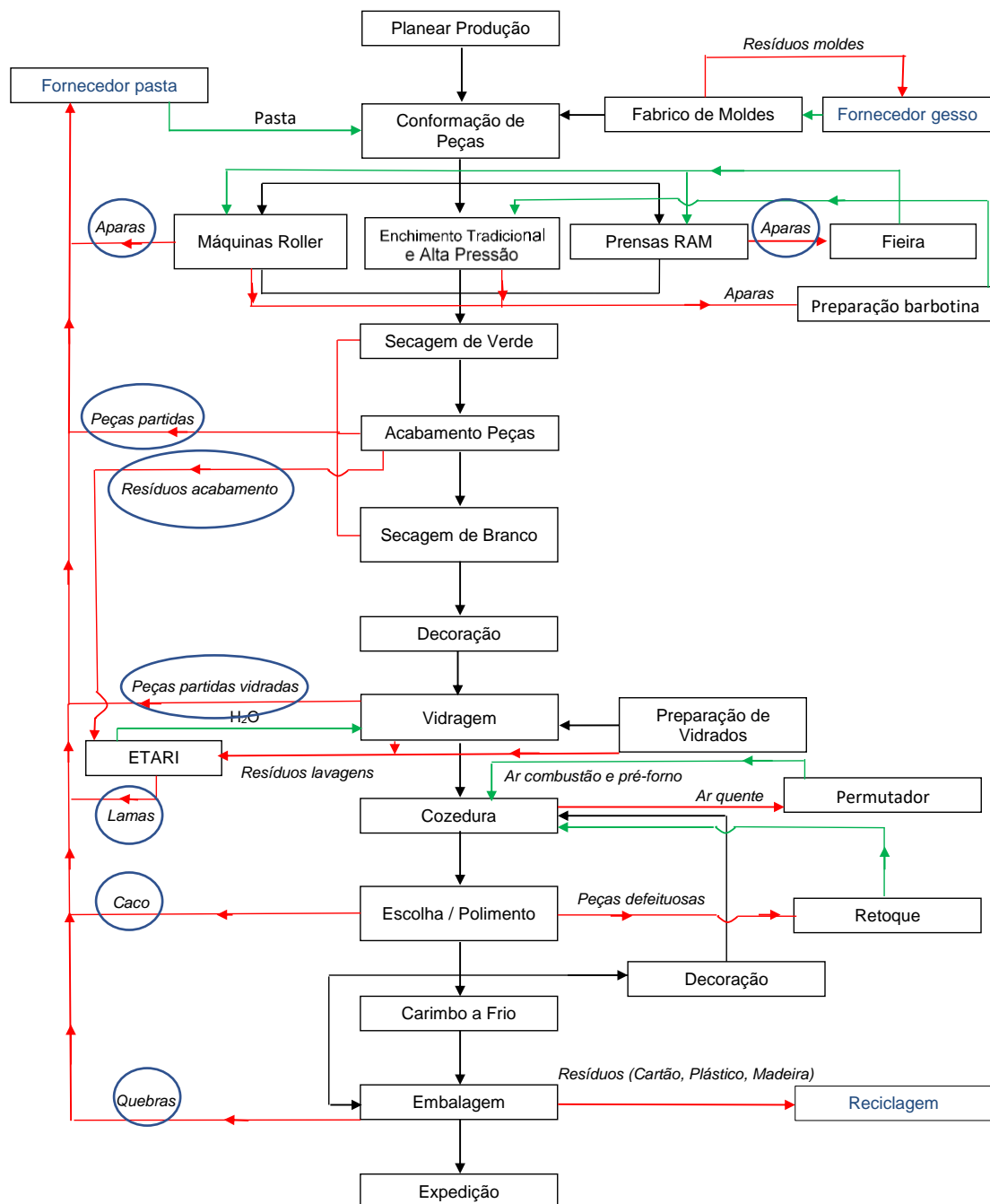


Figura 2 - Fluxograma produtivo da Grestel.

Atualmente já se aplicam na Grestel alguns dos conceitos da economia circular. As aparas resultantes da prensagem plástica, são extrudidas e são reincorporadas no processo produtivo da empresa. Pelo contrário as aparas da conformação roller são devolvidas ao fornecedor a um preço cerca de 50 % inferior ao preço de aquisição. Estas não podem ser reincorporadas no processo produtivo, pois podem conter vestígios de gesso, que se desagrega do molde, durante o movimento de rotação. Os restantes resíduos e subprodutos não acrescentam valor à empresa, pelo contrário, aportam

custos de envio para empresas especializadas no seu tratamento. Na Tabela 2 são apresentados os subprodutos/ resíduos resultantes da produção de louça utilitária, classificados de acordo com os códigos LER.

Tabela 2 - Resíduos resultantes da produção de produtos cerâmicos e respetivos códigos LER (Decisão 2014/955/EU).

Resíduos produzidos no fabrico de produtos cerâmicos	Código LER
Resíduos de preparação da mistura - Caco cru	10 12 01
Partículas e poeiras	10 12 03
Moldes fora de uso	10 12 06
Resíduos de fabrico de peças cerâmicas, tijolos, ladrilhos, telhas e produtos de construção (após o processo térmico) – Caco cozido	10 12 08
Lamas do tratamento local de efluentes	10 12 13
Resíduos de vitrificação contendo metais pesados	10 12 11
Resíduos do fabrico de peças cerâmicas, tijolos ladrilhos, telhas e produtos de construção, sem outras especificações	10 12 99

2.2.2. Indústria de anodização de alumínio

A anodização é um processo de tratamento superficial eletrolítico aplicado ao alumínio e às suas ligas, que permite formar uma camada densa e estruturada de óxido que garante elevada resistência à abrasão e à corrosão, para além de conferir um efeito estético. O método de anodização mais comum é realizado através da imersão do material num banho eletrolítico de ácido sulfúrico [8]. Este processo industrial consome elevadas quantidades de água e gera grandes quantidades de efluentes, resultantes dos consecutivos banhos químicos que são necessários após a anodização. O volume e as concentrações dos efluentes dependem principalmente do sistema de lavagem aplicado. Têm sido desenvolvidas novas técnicas de lavagem com o objetivo de otimizar a limpeza da superfície, reduzindo o consumo de água e o consequente impacto ambiental e económico [8]. O tratamento destes efluentes envolve processos de neutralização do pH e precipitação dos metais. A floculação e posterior filtro-prensagem da suspensão resultante da neutralização, origina lamas constituídas, principalmente, por hidróxido de alumínio coloidal e ainda por sulfatos de sódio, cálcio e alumínio [8] [9]. As lamas de anodização (LA) possuem cerca de 80 % de humidade, cuja libertação é dificultada pelo carácter coloidal das partículas e pelo elevado teor de floculantes, os quais originam uma estrutura gelificada.

Segundo a Portaria 818/97, a lama de anodização é classificada como resíduo não perigoso, com o código LER 100302 [10].

Estima-se que em Portugal sejam produzidas anualmente cerca de 6.000 toneladas. A Extrusal, empresa parceira neste projeto, produz anualmente cerca de 400 ton. de lama semi-seca (com 20 % de humidade).

Os estudos de valorização das lamas de anodização são baseados no teor previsível de alumina na lama calcinada e na sua constância composicional, o que torna estas lamas atraentes, como matérias-primas secundárias de produtos à base de alumina, ou onde o seu teor é expressivo, como o cimento e os materiais cerâmicos refratários [8] [9].

2.2.3. Indústria de galvanização de superfícies

A galvanização é um processo utilizado no tratamento de superfícies metálicas que se caracteriza pela aplicação de uma camada metálica protetora, por meio de eletrólise (por exemplo, zinco, cromo e níquel) a uma superfície metálica de modo a evitar a sua corrosão. Este processo origina elevadas quantidades de efluentes constituídos, essencialmente, por elementos metálicos resultantes das linhas de eletrodeposição. Os processos de tratamento dos efluentes envolvem a precipitação de metais e o ajuste do pH, recorrendo a agentes alcalinos como a cal ou a soda cáustica. Neste tratamento é gerada a lama galvânica (LG), que é composta principalmente por um gel de hidróxidos metálicos (hidróxidos de Ni, Cu, Cr, Zn, Pb, Fe, Al, etc.). Estas lamas são consideradas como resíduo perigoso com o código LER 190813 devido à concentração de espécies metálicas e à presença de sais solúveis (cloretos e sulfatos) [11].

Na Grohe, empresa parceira neste projeto, dedicada à produção de torneiras metálicas, produzem-se cerca de 200 ton/ano de lamas de galvanização. Em Portugal estima-se que sejam produzidas anualmente cerca de 10.000 ton. de lamas deste tipo [11].

As lamas de galvanização têm como principal destino a deposição em aterros sanitários controlados o que traduz um custo elevado para a empresa (superior a 100 €/ ton) e o desperdício de matérias-primas potencialmente reutilizáveis. As estratégias de valorização destas lamas estudadas até ao momento passam pela sua incorporação em materiais cerâmicos [11] [12]. O carácter cromóforo das espécies metálicas presentes nas mesmas tem sido estudado com o objetivo de desenvolver pigmentos inorgânicos [13].

2.2.4. Incorporação de resíduos em produtos cerâmicos

A indústria cerâmica é um setor interessante para incorporação de resíduos provenientes de diferentes sectores, uma vez que está associada a um consumo e desperdício intensivo de recursos naturais (água e matérias-primas) e energia, com fortes impactos ambientais. A quantidade de matérias-primas consumidas diariamente pela indústria cerâmica permite a incorporação de grandes quantidades de subprodutos e resíduos, mesmo quando adicionados em pequenas percentagens. Só na Grestel são consumidas diariamente cerca de 20 toneladas de pasta plástica.

A incorporação de resíduos em produtos que são processados a altas temperaturas, tem mostrado ser uma solução interessante, uma vez que as transformações de fase, incluindo a vitrificação, que ocorrem durante a cozedura, permitem a inertização/estabilização dos elementos potencialmente perigosos [13].

A viabilidade de valorizar resíduos industriais, nomeadamente para formular produtos cerâmicos, tem vindo a ser alvo de diversos estudos, que têm demonstrado interesse e importância tanto para a proteção ambiental como para o desenvolvimento tecnológico. A maioria das soluções estudadas é direcionada, para o sector dos pavimentos, tijolos e telhas. Este facto deve-se às menores exigências estéticas deste tipo de produtos [14].

Todos os subprodutos gerados na Grestel, referidos anteriormente, podem ser incorporados, em quantidades balanceadas, na produção de novos materiais cerâmicos. No entanto, alguns dos subprodutos, nomeadamente, as lamas de ETARI, o pó de despoeiramento e o caco cru vidrado, apresentam variabilidade composicional e granulométrica. Deste modo, devem considerar-se alguns requisitos para uma correta incorporação dos subprodutos e resíduos num produto cerâmico [15] [16]:

- a) Armazenamento seletivo e temporário, de forma a garantir lotes com dimensão significativa e reduzida variabilidade composicional;
- b) Mistura de diferentes lotes, como forma de garantir homogeneidade;
- c) Pré-tratamento, quando necessário, que envolva operações como: moagem, peneiração, secagem, desferrização e calcinação.

A caracterização dos subprodutos e resíduos é essencial. Assim devem-se caracterizar em termos de composição química e mineralógica, comportamento térmico, granulometria, teor de humidade e grau de toxicidade. Como já foi referido anteriormente, garantir a homogeneidade das características dentro de um mesmo lote, assim como a constância ao longo do tempo, é imprescindível para prever e minimizar as alterações que a sua incorporação pode originar no processo produtivo e no produto

final obtido. As variações na composição e nas características dos subprodutos e resíduos, assim como o seu grau de toxicidade, permitem determinar as medidas adequadas para o seu armazenamento, manuseamento e pré-tratamento [17].

De um modo geral os resíduos e subprodutos que podem ser incorporados em materiais cerâmicos, podem ser divididos em quatro categorias principais, tal como as matérias-primas primárias, com base no seu efeito durante o processamento ou nas propriedades finais dos produtos cerâmicos [18]:

- (i) Inertes/ refratários;
- (ii) Fundentes;
- (iii) Controladores de plasticidade;
- (iv) Corantes.

As lamas de anodização incluem-se na categoria dos resíduos inertes/refratários. São resistentes a temperaturas elevadas e conferem estabilidade dimensional aos produtos. Os resíduos com ação fundente contêm normalmente quantidades significativas de vidro, metais pesados ou de transição. São gerados essencialmente pelo sector de tratamento superficial de metais. As lamas resultantes do processo de galvanização incluem-se nesta categoria e além disso, podem ter capacidade corante. As lamas de ETARI, e as partículas de despoeiramento provenientes do sector cerâmico também podem ser classificadas como fundentes. A utilização destes subprodutos/resíduos com ação fundente pode permitir reduzir a temperatura de cozedura. Finalmente, os agentes plastificantes são essencialmente constituídos por minerais argilosos, sendo a sua principal fonte geradora o próprio sector cerâmico [18]. Com a combinação dos subprodutos e resíduos referidos, é possível assegurar o desempenho das matérias-primas típicas de uma pasta cerâmica, nomeadamente pelo quartzo (inerte), o feldspato (fundente) e as argilas (plastificante).

2.3. Processamento de materiais cerâmicos

O processo de fabrico de qualquer produto cerâmico é uma sequência de etapas que tem como objetivo promover os processos necessários à transformação das matérias-primas em produtos. O processamento cerâmico tem início com a definição da composição da pasta, de modo a obter um produto final com as características pretendidas e com a preparação da pasta, com a consistência adequada ao processo de conformação utilizado.

2.3.1. Constituintes da pasta cerâmica

As matérias-primas usadas na indústria cerâmica são principalmente compostas por sólidos cristalinos, não metálicos e inorgânicos. As propriedades dos materiais cerâmicos são determinadas principalmente pela estrutura cristalina e pela composição química dos seus constituintes, assim como pela quantidade de minerais presentes [19]. A caracterização físico-química das matérias-primas é fundamental para obter produtos com as propriedades finais desejadas que, juntamente com o conhecimento e controle de todas as etapas do processo industrial, podem eliminar ou reduzir defeitos de fabricação, tais como: fissuração e baixa resistência mecânica. As matérias-primas usadas no fabricação de materiais cerâmicos são divididas em dois grandes grupos: plásticas e duras (inertes e fundentes). Do grupo das plásticas fazem parte as argilas e os caulinos. As duras são constituídas essencialmente por materiais fundentes como: feldspatos alcalinos e carbonatos de cálcio e magnésio. As matérias-primas inertes são areias de quartzo, as quais são responsáveis por facilitar a secagem e diminuir a plasticidade da pasta [19]. De modo geral as pastas de grés incorporam cerca de 52 % (em massa) de matérias-primas argilosas, sendo os restantes 48 % (em massa) matérias-primas duras.

2.3.1.1. Argilas

As argilas são compostas por grãos muito finos de silicatos de alumínio hidratados que conferem plasticidade à pasta quando são misturadas com água. Os minerais das argilas são silicatos, que têm como unidade fundamental tetraedros de sílica (SiO_4^{4-}). A ligação entre os tetraedros ocorre em duas direções, originando uma estrutura planar conhecida por folha tetraédrica. Ligada a esta folha tetraédrica, existe uma outra estrutura igualmente planar, constituída por octaedros de hidróxido de alumínio ligados entre si, também em duas direções e que se designa por folha octaédrica. O centro dos octaedros é geralmente ocupado por Al e Mg, mas também por outros elementos metálicos, sendo os respetivos vértices ocupados por O e OH [19]. As argilas desempenham duas importantes funções nos materiais cerâmicos. Em primeiro lugar, a sua plasticidade permite a conformação de produtos com as mais diversas formas, devido à capacidade de deformação permanente, quando sobre elas se exerce uma força. Em segundo lugar, quando sujeitas a temperaturas elevadas, sofrem retração e fusão parcial o que aumenta a densidade e resistência mecânica dos produtos sem perda da sua forma [19][21].

Existem três grandes grupos de argilas [21]:

- Caulinite, com uma fórmula química $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$;
- Montmorilonites, a que se atribui a fórmula $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$;
- Micas, com a fórmula química $\text{Al}_2\text{K} [\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$.

2.3.1.2. Feldspatos

O feldspato é um mineral fundente, já que funde a temperaturas relativamente baixas (950-1050 °C) e tem como principal função nas pastas cerâmicas reduzir a sua temperatura de cozedura. A sua decomposição origina uma fase líquida, cuja tensão superficial promove a aproximação entre as partículas que não fundiram. Durante o arrefecimento, a fase líquida que rodeia as partículas não fundentes, consolida e permite a densificação dos produtos com a consequente diminuição da porosidade [22]. A eficácia da ação dos materiais fundentes é determinada pelo seu reduzido tamanho de grão - quanto mais reduzido, mais eficaz, assim como pela presença de óxidos alcalinos (sódio, potássio e lítio) e alcalino terrosos (magnésio e cálcio) [22]. A viscosidade da fase líquida formada, depende da razão entre os óxidos formadores de rede (sílica e alumina) e os modificadores de rede (sódio, potássio e lítio). O óxido de potássio origina uma fase líquida a baixa temperatura e a presença de óxido de sódio diminui a sua viscosidade. À medida que razão entre o óxido de sódio e de potássio aumenta ocorre a diminuição da viscosidade da fase líquida, o que facilita a sinterização do material cerâmico. Contudo, o excesso de fase líquida ou de diminuição da viscosidade provoca um aumento da piroplasticidade podendo causar a deformação excessiva dos produtos cozidos.

Os óxidos referidos estão presentes em diferentes grupos de feldspatos sendo estes [21]:

- Feldspato de potássio (ortoclase): KAlSi_3O_8 ;
- Feldspato de sódio (albite): $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$;
- Feldspato de lítio (lepidolite): $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$;

2.3.1.3. Areias

As areias são materiais inertes que exibem uma temperatura de fusão elevada (1830 °C). São também designados desengordurantes e antiplásticos, por contrariarem a plasticidade que os minerais argilosos conferem às pastas. O inerte mais utilizado na indústria cerâmica é o quartzo (SiO_2), sob a forma de areia. O quartzo é constituído por tetraedros de SiO_4^{4-} ligados entre si por iões de oxigénio. Para além do quartzo existem

outras formas de SiO_2 , sendo as mais importantes a tridimite e a cristobalite, que são raras na natureza. Pelo contrário, o quartzo é abundante na natureza e é um constituinte habitual das argilas e dos feldspatos [19]. Durante a secagem e a primeira fase de cozedura, em que é eliminada a água, ocorre a decomposição dos materiais argilosos e é queimada a matéria orgânica. A presença de quartzo permite criar uma microestrutura mais aberta, que facilita a saída do vapor de água e dos produtos da decomposição da matéria orgânica. Para além da função referida anteriormente, a areia de quartzo ajuda a equilibrar a viscosidade e o fluxo vítreo reduzindo as retrações e as deformações na cozedura. Uma parte significativa do quartzo inicial, juntamente com a sílica e a alumina, resultantes da decomposição das restantes matérias-primas, são dissolvidas na fase líquida, gerada pela fusão dos minerais de feldspato durante a cozedura. O quartzo remanescente, não dissolvido, determina o coeficiente de expansão térmica da pasta [20]. A transformação entre os polimorfos α e β do quartzo, que ocorre a 573 °C, envolve alterações bruscas e significativas de volume e requer cuidado (menor taxa de aquecimento/arrefecimento).

2.3.1.4. Aditivos que conferem cor à pasta

A aparência de um produto cerâmico é fortemente determinada, entre outros fatores como por exemplo a forma, pela cor dos vidrados ou da pasta. A cor é conseguida pela adição de pigmentos que são substâncias inorgânicas insolúveis nos substratos que se pretendem corar. Os pigmentos não reagem nem química nem fisicamente com o meio em que são incorporados, mas após cozedura à temperatura adequada o conjunto desenvolve cor. Nas pastas cerâmicas são tipicamente incorporados em pequenas quantidades (2 a 10 % em massa) [20].

2.3.2. Processos de conformação

Os processos de conformação dos materiais cerâmicos podem envolver diversas técnicas. A escolha da técnica de conformação indicada depende de vários fatores, nomeadamente da complexidade da peça, dos equipamentos disponíveis na empresa, do número de peças que se pretende produzir. Os processos de conformação praticados na Grestel usam suspensão (barbotina) e pasta plástica, pelo que serão os únicos aqui referidos.

A barbotina é uma suspensão composta por partículas sólidas dispersas em água (aproximadamente 65 % em massa de sólidos) e é utilizada nos processos de conformação designados por enchimento à lambugem e enchimento sob pressão. No

enchimento à lambugem, a barbotina é vazada num molde de gesso poroso. Por efeito da sucção capilar, a água é absorvida pelas paredes porosas do molde e as partículas sólidas da suspensão formam uma parede adjacente à face interior do molde [20]. A espessura da parede formada varia proporcionalmente com a raiz quadrada do tempo de permanência da suspensão no molde. O tempo de formação de parede e a qualidade da mesma, dependem da viscosidade, tixotropia e densidade da suspensão e também das propriedades do molde (porosidade e distribuição de tamanho dos poros). A produtividade conseguida com esta técnica é baixa, mas a sua elevada flexibilidade, torna-a indicada para a conformação de peças com geometria complexa ou pequenas séries.

No enchimento sob pressão a eliminação da parte líquida da barbotina é auxiliada pela aplicação de pressão hidrostática (12-40 bar). Neste caso, são usados moldes com maior resistência mecânica, nomeadamente de resina polimérica. O líquido da barbotina escoar-se para o molde e forma-se uma parede de material sólido, agora com uma velocidade muito superior. O custo do molde e da prensa só se justifica se o número de peças a produzir for elevado [20].

No processo de moldagem plástica faz-se uso de uma pasta argilosa com cerca de 20% de humidade. Geralmente usam-se moldes de gesso, nos quais a pasta é introduzida e comprimida pela aplicação de uma pressão reduzida. Quando o esforço de deformação ultrapassa a tensão de cedência do sistema (valor mínimo para que ocorra deformação plástica) são geradas forças de compressão uniaxial e a deformação transversal ocorre sem constrangimentos; o processo é a prensagem plástica. Se os esforços de compressão ocorrem em simultâneo com esforços tangenciais, o processo designa-se por conformação roller [20].

A conformação plástica por roller permite apenas produzir peças com simetria esférica, sendo, contudo, um processo que garante elevada produtividade. Em ambos os processos de moldagem plástica (prensagem e roller) para eliminar excentricidades e texturas indesejadas é necessária trabalhar com um excesso de pasta, relativamente à que é estritamente necessária para conformar a peça. Este excesso de pasta é removido pelo cortador durante o processo de conformação, representando entre 20 e 50 % da massa da peça verde conformada. Estas aparas podem ser recicladas, mas terão de ser sujeitas a diversas operações, nomeadamente, diluição, peneiração, separação magnética e filtro-prensagem, para obter um material homogéneo e livre de contaminações [20].

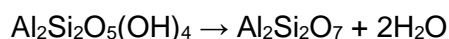
2.3.3. Secagem

A fase de secagem é fundamental no processo de fabrico dos materiais cerâmicos e é uma das fases mais delicadas do mesmo. Isto porque à eliminação da água presente nas peças conformadas, estão associadas perdas de massa e variação de dimensões. Assim, os gradientes térmicos e de humidade que ocorrem durante o processo de secagem, originam tensões mecânicas que podem gerar defeitos nos produtos (fissuras e deformações) [20]. Os secadores podem ser contínuos (as peças a secar estão em movimento durante a secagem) ou intermitentes (as peças a secar estão estáticas durante a secagem). Nos secadores contínuos o movimento das peças e do ar quente faz-se em sentido contrário. Desta forma, o ar quente incide, ao entrar no secador, nas peças quase secas; ao percorrer o secador, o ar vai arrefecendo e enriquecendo em vapor de água por estar em contacto com peças cada vez mais frias e húmidas. Com este procedimento garantem-se as condições ótimas de secagem [19][20].

2.3.4. Cozedura

Após conformação e secagem os produtos cerâmicos não possuem as propriedades adequadas para suportarem as solicitações inerentes à sua utilização. Assim, é necessário sofrerem uma consolidação térmica. Durante a cozedura ocorrem reações térmicas, associadas a transformações físicas e químicas que aumentam a densidade, a resistência mecânica e conferem as características finais aos produtos. As variáveis que mais influenciam a cozedura dos materiais cerâmicos são: a temperatura máxima atingida, a velocidade de aquecimento e de arrefecimento, o tempo e a natureza da atmosfera do forno. Durante este processo, ocorrem diversas reações nos/entre os constituintes da pasta.

Aos 100 °C dá-se a perda da humidade. Até cerca de 200 °C ocorre a eliminação de água adsorvida à superfície dos minerais das argilas, seguindo-se a perda de água entre camadas dos minerais argilosos. Entre 350-800 °C dá-se a queima da matéria orgânica e a decomposição da caulinite:



Esta reação está associada à saída da água de estrutura dos minerais argilosos. Aos 573 °C ocorre a transformação reversível do quartzo- α em quartzo- β , acompanhada de um acentuado e rápido aumento de volume.

A decomposição dos carbonatos ocorre entre 700-900 °C:



A partir dos 1000 °C inicia-se a vitrificação devido à presença dos fundentes. Até ao final da cozedura ocorrem reações entre os componentes da pasta: reações no estado sólido, início das reações de fusão, início das transformações eutéticas que promovem a ligação entre as diferentes fases sólidas e a formação da mulite. No arrefecimento até 900 °C verifica-se a solidificação gradual da fase líquida e o início das cristalizações; fim das transformações cristalinas; a transformação reversível, aos 573 °C, do quartzo- β em quartzo- α com rápida diminuição de volume. O conhecimento destas transformações é fundamental para definir a curva de cozedura adequada. As características do produto (absorção de água, porosidade aparente, módulo de rotura e retração) e a ausência de defeitos aferirão o ajuste da curva de cozedura [19][20].

Capítulo 3

Procedimiento Experimental

3. Procedimento Experimental

Este capítulo aborda a proveniência e quantificação dos subprodutos e resíduos usados neste estudo. Apresenta a metodologia seguida na sua caracterização e os pré-tratamentos realizados. É ainda descrita a metodologia seguida para a preparação das pastas e engobes e a caracterização dos produtos finais obtidos.

3.1. Proveniência dos subprodutos e resíduos

Do processo produtivo da Grestel resulta uma diversidade de subprodutos que são essencialmente, aparas de pasta, caco cru (não vidrado), caco cru vidrado, caco vidrado cozido, partículas de despoeiramento e lamas de ETARI (Figura 3 e Figura 4). O caco vidrado cozido usado neste estudo foi moído na empresa fornecedora de pasta à Grestel, dada a falta de condições para efetuar a moagem na empresa. A composição de alguns destes subprodutos é variável dada a diversidade de vidrados usados. A estimativa das quantidades de subprodutos gerados na Grestel é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 - Estimativa da quantidade de subprodutos gerados na Grestel.

Subprodutos	Quantidade (ton/ano)
Aparas de pasta	3.000
Caco cru (não vidrado)	580
Lamas de ETARI	400
Caco cru vidrado	300
Caco vidrado cozido	250
Partículas de despoeiramento	100
Total	4.630



Figura 3 - Subprodutos gerados na Grestel: a) aparas de pasta da conformação roller; b) caco cru vidrado; c) caco cru (não vidrado) e d) lamas da ETARI.



Figura 4 - Pó proveniente do sistema de despoeiramento, das máquinas de vidragem automática.

Os resíduos provenientes das empresas parceiras neste projeto, são as lamas de galvanização, geradas no tratamento de efluentes, resultantes dos tratamentos superficiais das torneiras produzidas pela Grohe e as lamas de anodização da Extrusal geradas tratamento superficial de peças de alumínio, Figura 5.

As lamas estudadas são géis de partículas coloidais, essencialmente constituídas por hidróxidos de metais e alguns sais de sulfato e fosfatos. Estes resíduos apresentam problemas associados à sua valorização, relacionados com a sua composição química, variabilidade composicional e principalmente pelo facto de serem consideradas como resíduo perigoso.

Na Tabela 4 apresentam-se as quantidades produzidas anualmente dos resíduos acima indicados.

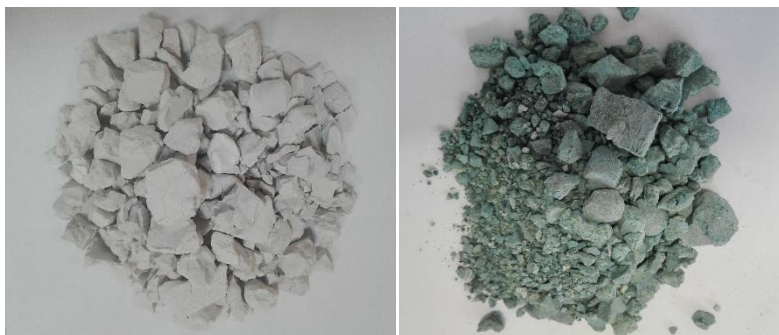


Figura 5 - a) lamas de anodização geradas na Extrusal, S.A b) lamas de galvanização provenientes da Grohe.

Tabela 4 - Estimativa da quantidade dos resíduos em estudo gerados anualmente na Grohe e na Extrusal.

Empresa	Resíduos	Quantidade (ton/ano)
Extrusal	Lamas de anodização	400
Grohe	Lamas de galvanização	200

3.2. Caracterização dos subprodutos e resíduos

Depois de identificados e quantificados, os subprodutos e os resíduos foram dispostos em lotes e caracterizados. Na Figura 6 apresenta-se o procedimento experimental seguido na caracterização dos subprodutos e resíduos, na preparação e caracterização da pasta.

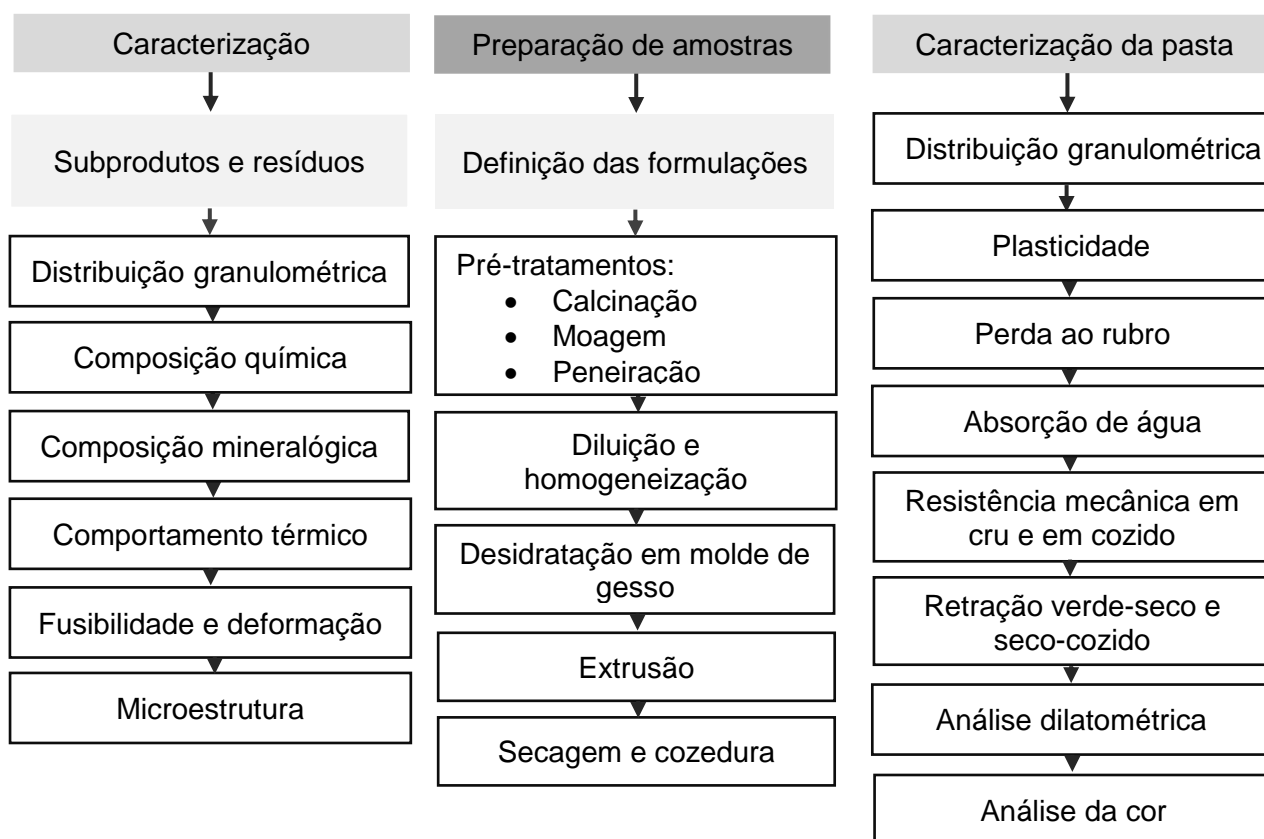


Figura 6 - Procedimento experimental: caracterização dos subprodutos e resíduos; preparação de amostras e caracterização da pasta.

3.2.1. Distribuição granulométrica

A difração laser permite avaliar a distribuição granulométrica, pela incidência de um feixe de laser sobre as partículas dispersas num líquido através da variação angular da intensidade da luz difundida. As partículas de maiores dimensões dispersam a luz com pequenos ângulos e as partículas pequenas com ângulos grandes [19].

A distribuição granulométrica das partículas dos subprodutos e resíduos em estudo foi determinada por difração laser num espectrómetro Mastersize 2000.

No caso das lamas de anodização e galvanização a distribuição granulométrica foi determinada após a calcinação e moagem (ver secção 3.3.1.).

3.2.2. Composição química

Para a identificação e quantificação dos elementos químicos presentes nos subprodutos e resíduos utilizados neste trabalho, recorreu-se à espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). Esta técnica baseia-se no princípio de que os átomos de uma amostra, quando excitados por uma fonte de energia externa, emitem fotões de raios X com uma energia ou comprimento de onda característicos. Isto é, cada um dos elementos

químicos presentes numa amostra origina um conjunto de raios X fluorescentes característicos que são únicos para esse elemento. A determinação do número de fótons de cada energia emitidos pela amostra permite a quantificação dos elementos químicos presentes [19]. No entanto esta técnica é pouco precisa para a detecção de alguns elementos, nomeadamente o cádmio. Neste estudo utilizou-se um espectrómetro Philips X'Pert PRO MPD. A perda ao rubro dos resíduos e dos subprodutos em estudo foi determinada pelo método gravimétrico.

3.2.3. Composição mineralógica

A difração de raios X é uma técnica de caracterização que permite a identificação das fases cristalinas presentes num material, sendo baseada na interação de uma radiação monocromática com uma amostra cristalina.

Quando a radiação X interage com um átomo, os seus eletrões tornam-se uma fonte secundária das ondas eletromagnéticas, com comprimento de onda (λ) da radiação incidente. Cada átomo do material cristalino espalha as ondas eletromagnéticas em todas as direções, mas apenas os planos descritos pelos índices de Miller (hkl) orientados em relação ao feixe incidente originam uma interferência construtiva, quando as condições obedecem à Lei de Bragg.

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad \text{Equação 1}$$

Sendo,

d - distância interplanar;

θ - ângulo de incidência da radiação;

n - ordem de difração;

λ - comprimento de onda da radiação incidente.

A lei de Bragg permite determinar as distâncias interplanares do cristal. Cada cristal possui uma distância interplanar associada. A identificação de fases num material cristalino é obtida pela comparação de distâncias interplanares e intensidade da amostra em estudo com padrões de referência do catálogo JCPDS–*International Centre for Diffraction Data* [21].

A difração de raios X foi usada para determinar a composição mineralógica dos resíduos e subprodutos usados neste estudo. A análise realizou-se num equipamento Rigaku GeigerflexD/Max-Series, com varrimento entre 10-80 ° 2 θ , intervalo de 0,02 °, tempo de aquisição de 10s e usando radiação K α Cu.

3.2.4. Caracterização térmica

De forma a avaliar as variações de massa e as transformações de fase que ocorrem durante o tratamento térmico a que os diversos subprodutos e resíduos são sujeitos foram registadas as curvas termogravimétricas (TG) e de análise térmica diferencial (ATD).

A análise termogravimétrica (TG) permite avaliar os efeitos da temperatura na variação de massa do material, ocorrendo em geral perdas devidas à remoção da humidade, de água estrutural e à decomposição da matéria orgânica e dos carbonatos [20][21].

A análise térmica diferencial (ATD) determina a variação de energia que ocorre num material durante o seu aquecimento, isto é, ocorrência de reações endotérmicas (com absorção de calor) e exotérmicas (com libertação de calor). As variações de energia resultam essencialmente dos processos químicos que ocorrem durante o aquecimento, nomeadamente a formação de fases cristalinas e a decomposição de carbonatos, matéria orgânica e água.

Testaram-se os subprodutos gerados na Grestel (caco cru vidrado, aparas de pasta, lamas da ETARI, partículas de despoeiramento e caco cozido). Não foi avaliado o caco cru (não vidrado) pois o seu comportamento seria idêntico ao exibido pelas aparas de pasta. Os resíduos gerados pelas empresas dos outros sectores industriais: lamas de anodização e de galvanização também foram caracterizados termicamente. Foi utilizado um equipamento Setaram-Labsys, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até à temperatura de 1100 °C. Estas análises permitiram avaliar o seu comportamento térmico e determinar a temperatura de calcinação adequada para estes resíduos.

3.2.5. Caracterização morfológica

A microscopia eletrónica de varrimento (MEV) é uma técnica que permite a caracterização microestrutural, morfológica e química dos materiais. Baseia-se no estudo dos sinais que uma amostra emite ao ser “varrida” por um feixe de eletrões. Cada um desses sinais fornece diferentes tipos de informação: composição química, cristalografia e topografia da superfície.

A combinação desta técnica com outras técnicas de caracterização, nomeadamente a espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX), permite obter mais informações de uma região específica e localizada da amostra. Esta técnica permite a identificação de elementos químicos presentes na amostra pela análise da radiação emitida pelos raios X [21]. Os ensaios foram realizados num microscópio Hitachi S-4100 de emissão de campo, com o objetivo de avaliar a sua composição química e analisar a morfologia das lamas de anodização e de galvanização calcinadas.

3.2.6. Fusibilidade e deformação

A fusibilidade está relacionada com a temperatura a que os materiais fundem/amolecem. Dada a composição química do caco cru vidrado, das lamas da ETARI e do pó de despoeiramento, ricos em componentes fundentes, determinou-se a sua fusibilidade através da medição do escorrimento (em centímetros) (Figura 7) do material quando sujeito a um ciclo de cozedura, representado na Figura 8.



Figura 7 - Suporte do teste de fusibilidade.

Para determinar a deformação das lamas de ETARI e do caco cru vidrado, recorreu-se à extrusão de provetes destes subprodutos. Estes foram secos e posteriormente cozidos, o ciclo de cozedura representado na Figura 8, sobre um suporte com cerca de 2 cm de altura.

3.3. Preparação das pastas

A preparação da pasta teve início com a diluição em água dos diferentes subprodutos gerados na Grestel: aparas de pasta; caco cru (não vidrado); caco cru vidrado; lamas de ETARI; e pó de despoeiramento. A fórmula de Brongniart (Equação 2) permite determinar a quantidade de material seco e a quantidade de água necessária para preparar a suspensão com a densidade pretendida (1500 g/L).

$$P = (D - 1000) \times \left(\frac{S}{S-1}\right) \quad \text{Equação 2}$$

em que:

P = Massa de sólidos secos em 1000 mL de suspensão (g);

D = Densidade da suspensão (g/L);

S = Densidade real das partículas argilosas (g/cm³).

Considerou-se para a densidade das partículas argilosas o valor de 2,6 g/cm³. As suspensões foram homogeneizadas num turbo diluidor, e depois foi ajustada a sua densidade e viscosidade para 1500 g/L e 33 segundos, respetivamente. A viscosidade das suspensões foi determinada com recurso à taça Ford de 4 mm (viscosímetro de gravidade). O valor de viscosidade neste caso corresponde ao tempo que a barbotina demora a esvaziar a taça Ford.

3.3.1. Pré-tratamentos

Antes de serem incorporados na pasta, alguns dos subprodutos e resíduos provenientes dos outros sectores sofreram pré-tratamentos, os quais são referidos a seguir.

3.3.1.1. Calcinação

As lamas de galvanização e de anodização foram calcinadas para retirar toda a água presente e promover a decomposição dos carbonatos e sulfatos. Tendo em conta os resultados da caracterização térmica, testou-se inicialmente a sua calcinação a uma temperatura inferior (700 °C e 600 °C). Para tal recorreu-se a uma mufla da Grestel, tendo sido sujeitas a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min e 15 minutos de permanência à temperatura máxima. A tentativa de calcinar a uma temperatura bastante inferior foi realizada com o objetivo de se reduzir o consumo de energia e as emissões de CO₂. Em seguida foi realizada outra calcinação no forno contínuo da Grestel à temperatura de anel de 1165 °C, segundo o ciclo de cozedura, representado na Figura 8.

3.3.1.2. Moagem

As lamas de anodização e de galvanização foram, depois de calcinadas, moídas num moinho de bolas (forra e corpos moentes de alumina) durante 30 minutos. Estes moinhos moem em meio aquoso e são usados para obter granulometrias reduzidas (na ordem dos 20 a 50 µm). Este tipo de moinhos giram sobre o seu próprio eixo, arrastando os corpos moentes e o material a moer por ação da força centrífuga. As bolas, e os materiais a moer caem por ação da gravidade, fragmentando o material, por atrito, choque e esmagamento. Para que a moagem seja eficiente é necessário que se cumpram as seguintes condições:

- O volume aparente de bolas tem de ser aproximadamente igual a 50 % do volume do moinho;
- O volume da suspensão deve ser aproximadamente igual a 40 - 45 % do volume do moinho [19].

3.3.1.3. Peneiração

Todas as suspensões preparadas a partir dos subprodutos da Grestel e as lamas de anodização e galvanização, foram peneiradas, tendo-se para tal usado um peneiro com malha de 120 µm.

3.4. Definição das formulações

Os subprodutos gerados na Grestel, foram incorporados em diferentes percentagens ponderais na pasta virgem. Assim, preparou-se uma pasta com a adição de aparas, caco cru, caco cru vidrado, lamas da ETARI e pó de despoeiramento. Como referido anteriormente, o caco cozido foi moído na empresa fornecedora de pasta à Grestel e como a moagem implica custos e torna o processo economicamente menos viável, não foi considerada a sua adição à pasta base (PB). Este foi incorporado posteriormente em diferentes percentagens ponderais (5 e 10 %) tendo em vista a melhoria das propriedades/características da pasta.

Foram consideradas as quantidades de subprodutos gerados na Grestel (Tabela 3) e tendo em conta a quantidade de pasta que se pretende produzir (aproximadamente 10 ton/dia), a caracterização e comportamento térmico dos subprodutos gerados, desenvolveu-se a PB com incorporação de apenas subprodutos da Grestel. A incorporação de 45 % (em massa) de aparas de pasta garante o escoamento de cerca de metade das aparas geradas. A restante quantidade é extrudida e reincorporada no processo. A incorporação de 25 % (em massa) de caco cru (não vidrado) e de 10 % (em massa) de caco cru vidrado garante o escoamento destes subprodutos. Apesar da quantidade de lamas da ETARI ser superior à quantidade de caco cru vidrado, uma vez que contém uma maior percentagem de elementos fundentes e agentes floculantes, foi considerada apenas a adição de 2 % em massa. O resultado obtido no teste de fusibilidade do pó de despoeiramento mostrou que este subproduto exibe uma elevada fusibilidade pelo que tem que ser incorporado em pequenas quantidades, tendo sido adicionado apenas 1 % em massa. Na Tabela 5 apresenta-se a formulação da pasta base, que incorpora exclusivamente os subprodutos da Grestel. Na Tabela 6 apresentam-se todas as formulações testadas com incorporação de diferentes percentagens de LA e LG, calcinadas a diferentes temperaturas.

Tabela 5 - Formulação da pasta base.

Pasta virgem	17
Aparas de pasta	45
Caco cru	25
Caco cru vidrado	10
Lamas ETARI	2
Pó despoeiramento	1

Tabela 6 - Formulações testadas a partir da pasta base.

Subprodutos	PB2LG	PB3LG	PB3LG2LA	PB3LG6002LA ₇₀₀	PB2LG ₁₁₆₅	PB3LG ₁₁₆₅ 2LA ₁₁₆₅	PB5LG ₁₁₆₅	PB5CC	PB5CC5LG ₁₁₆₅	PB5CC5LG ₁₁₆₅ 5S	PB10CC5LG ₁₁₆₅	PB10CC5LG ₁₁₆₅ 5LA ₁₁₆₅
Não calcinadas (LG)	2	3	3									
Calcinadas a 600°C (LG ₆₀₀)				3								
Calcinadas a 1165°C (LG ₁₁₆₅)					2	3	5		5	5	5	5
Não calcinadas (LA)			2									
Calcinadas a 700°C (LA ₇₀₀)				2								
Calcinadas a 1165°C (LA ₁₁₆₅)						2						5
Sílica (S)										5		
Caco cozido (CC)								5	5	5	10	10

À PB foram inicialmente adicionadas 2 e 3 % em massa de LG sem calcinar. A adição deste resíduo afetou a reologia e consequentemente a trabalhabilidade da pasta, dificultando a sua homogeneização e posterior desidratação no molde de gesso. O mesmo aconteceu com a adição simultânea de 3 % em massa de LG e 2 % em massa de LA. Este facto é justificado pela presença dos floculantes usados no tratamento destas lamas.

Tendo em conta os resultados obtidos na caracterização térmica das LA e LG (Figura 23 e Figura 25) calcinaram-se estas lamas a 700 °C e 600 °C, respetivamente e testou-se a formulação PB3LG₆₀₀2LA₇₀₀. Como se verificou que a sua trabalhabilidade continuava a não ser suficiente, considerou-se calcinar as LA e as LG no forno contínuo da Grestel a 1165 °C. As formulações desenvolvidas com a incorporação destas lamas calcinadas exibiram a trabalhabilidade necessária, contudo, apresentavam um comportamento muito plástico. A sílica (s) e o caco cozido (CC) foram incorporados com o objetivo de reduzir a plasticidade da pasta, bem como facilitar a formação de parede durante o processo de enchimento.

3.4.1. Preparação das amostras

As suspensões formuladas foram homogeneizadas num turbo diluidor e vazadas em moldes de gesso. Após cerca de uma hora de permanência no molde foram retiradas e a humidade (idealmente entre 18-21%) foi avaliada.

As diversas pastas foram então extrudidas, na extrusora de laboratório da Grestel, tendo-se preparado para cada formulação 20 provetes com 10 mm de diâmetro e cerca de 120 mm de comprimento.

De forma a verificar a viabilidade do processamento industrial das formulações desenvolvidas foram conformadas peças recorrendo aos três métodos de conformação utilizados na Grestel: enchimento tradicional (à lambugem), prensagem plástica e roller. Os provetes e as peças conformadas foram secos numa estufa de laboratório mantendo-os durante 12 horas a 100 °C.

Em seguida foram vidradas com dois dos vidrados mais usados na Grestel (branco e transparente).

Para avaliar a influência do ciclo de cozedura nas características finais dos produtos desenvolvidos, realizaram-se cozeduras em condições distintas. Uma foi efetuada no forno contínuo e com as condições normalmente utilizadas na Grestel (ver Figura 8, temperatura média deanel 1165 °C).

A outra cozedura, realizada a temperatura inferior, ocorreu num forno intermitente (mufla), à temperatura média deanel de 1095 °C e seguindo o ciclo de cozedura representado na Figura 9.

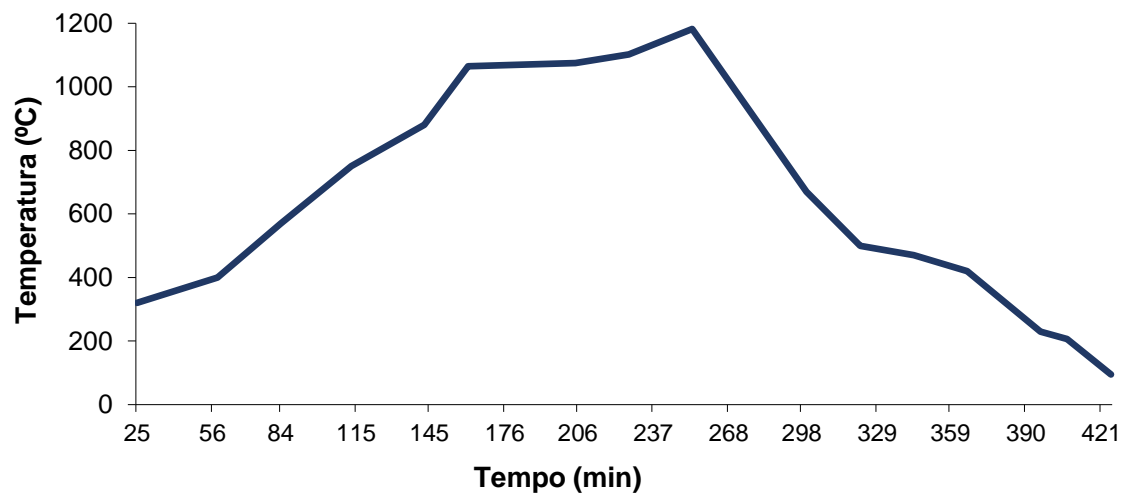


Figura 8 - Curva de cozadura do forno contínuo da Grestel.

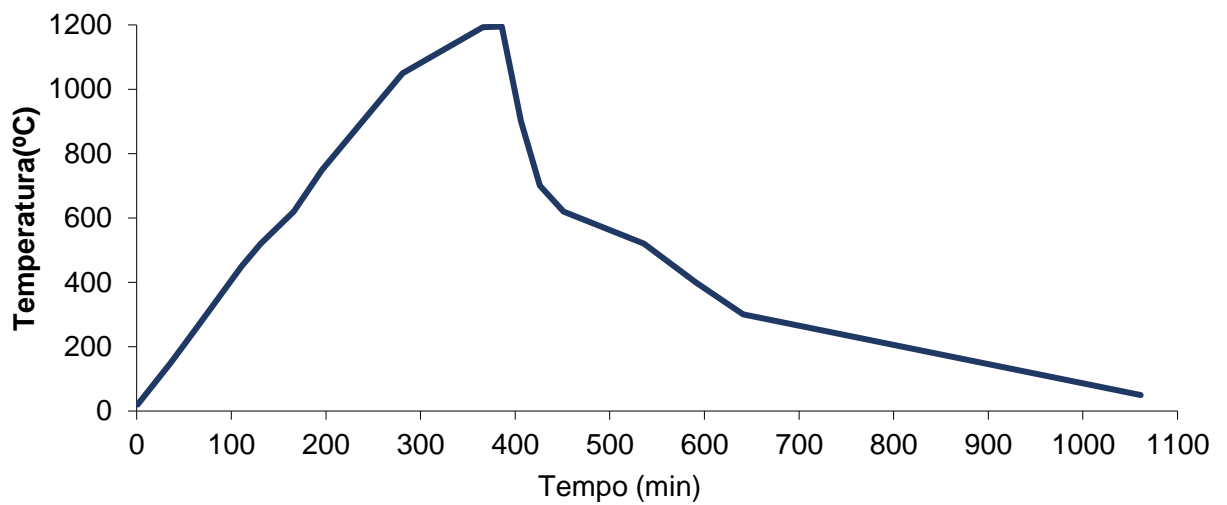


Figura 9 - Curva de cozadura do forno intermitente da Grestel.

3.5. Caracterização das pastas

De modo avaliar a influência da adição dos subprodutos e dos resíduos e procedeu-se a uma série de ensaios de caracterização da pasta, dos provetes e das peças em verde, seco e cozido.

3.5.1. Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica da pasta foi determinada como referido na secção 3.2.1 para a caracterização dos resíduos.

3.5.2. Retração verde-seco e seco cozido

A retração verde-seco consiste na variação dimensional que um corpo cerâmico sofre durante o processo de secagem e a retração seco-cozido durante a cozedura.

Nos provetes conformados foram feitas duas marcas com uma distância de 100 mm. Com uma craveira mediu-se a variação dimensional entre as duas marcas, após a secagem e após a cozedura. A percentagem de retração verde-seco (Equação 3) e retração seco-cozido (Equação 4) é determinada pelas seguintes equações:

$$R_{verde - seco}(\%) = \frac{L_{verde} - L_{seco}}{L_{verde}} \times 100$$

Equação 3

$$R_{seco - cozido}(\%) = \frac{L_{seco} - L_{cozido}}{L_{seco}} \times 100$$

Equação 4

Em que:

L_{verde} = Comprimento inicial (10 mm);

L_{seco} = Comprimento após secagem;

L_{cozido} = Comprimento após cozedura.

3.5.3. Perda ao rubro

A perda ao rubro é a quantificação da perda de massa do material após a etapa de cozedura. É dada por (em %):

$$P.R. (\%) = \frac{M_{seco} - M_{cozido}}{M_{seco}} \times 100$$

Equação 5

Em que:

M_{seco} = Massa do provete seco;

M_{cozido} = Massa do provete cozido;

3.5.4. Absorção de água

A absorção de água é uma propriedade dos produtos cerâmicos que está diretamente relacionada com a porosidade aberta.

A percentagem de absorção de água dos provetes cozidos obtidos a partir das diferentes formulações foi determinada de acordo com a norma BS EN 1217: 1998. A determinação iniciou-se com a pesagem dos provetes; de seguida estes foram mergulhados em água a ferver durante duas horas e deixados a arrefecer até à temperatura ambiente. Por fim retiraram-se os provetes da água e, com um pano humedecido limpou-se a água na superfície e pesaram-se novamente. A percentagem de absorção de água foi calculada pela seguinte equação:

$$AA (\%) = \frac{M_H - M_S}{M_H} \times 100$$

Equação 6

Sendo que:

AA = Absorção de água

M_H = Massa do provete húmido

M_S = Massa do provete seco.

3.5.5. Resistência mecânica em cru e em cozido

Após o processo de conformação é importante que as peças adquiram resistência mecânica suficiente para que possam ser manuseadas nas etapas seguintes: acabamento, vidragem/decoração e cozedura.

A resistência mecânica das peças depende de fatores como a sua forma e espessura, a composição da pasta (tipo e quantidade de argila e morfologia das partículas) e processo de conformação. A resistência mecânica em seco é maior em produtos que possuem um teor mais elevado de argila com partículas mais finas e plásticas. Quanto mais finas e lamelares forem as partículas, maior é a área da superfície de contacto entre elas e, conseqüentemente, a resistência mecânica será mais elevada [20]. A resistência mecânica à flexão dos provetes crus e cozidos foi medida com um tensómetro NETZSCH GERTEBAU.

O módulo de resistência mecânica à flexão dos provetes de secção circular, foi determinado de acordo com a Equação 7.

$$MR = \frac{8 F l}{\pi d_M^3}$$

Equação 7

Em que:

MR = Módulo de resistência mecânica à flexão (MPa);

F = Força de rotura (KN);

L = Espaçamento entre apoios (cm);

D = Diâmetro do provete na zona de rutura (cm).

3.5.6. Análise dilatométrica

A dilatometria mede as variações dimensionais de uma amostra quando sujeita a variações de temperatura. Esta técnica permite determinar o coeficiente de expansão térmica linear num determinado intervalo de temperatura. É também fundamental para a definição da curva de cozedura adequada e para estabelecer o coeficiente de expansão térmica que o vidrado deve ter.

Para determinar a influência da presença dos subprodutos e dos resíduos neste parâmetro foram efetuadas análises dilatométricas aos provetes crus e cozidos, das formulações que incorporam as maiores percentagens de subprodutos e resíduos. Estas análises dilatométricas foram realizadas, utilizado o equipamento BÄHR – Thermoanalyse GmbH. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min e a temperatura máxima de 1100 °C.

3.5.7. Plasticidade

A plasticidade é uma propriedade dos materiais que consiste na sua capacidade de se deformarem sem sofrer rutura ou fissuração. Para se determinar se uma pasta é adequada ou não ao processo de conformação a que a mesma se vai submeter, é necessário avaliar o seu coeficiente de plasticidade. Existem vários fatores que afetam a plasticidade de uma pasta cerâmica nomeadamente a carga aplicada, forma e tamanho das partículas, percentagem de humidade, etc. A presença da água assume um papel muito importante no desenvolvimento da plasticidade das argilas. Dado o seu carácter polar, a água, em quantidade adequada facilita o deslocamento das partículas de argila sempre que se exerce uma força.

O índice de plasticidade das pastas formuladas neste estudo foi determinado pelo método de Pfefferkorn. Este método consiste em deixar cair um peso padronizado de uma altura fixa sobre um cilindro de pasta com 40 mm de altura (h_0). Depois de deformado mede-se a altura final (h_1) do cilindro. Repete-se este procedimento variando a % de humidade até o cilindro atingir a altura final (h_1) de 12 mm.

O grau de deformação do cilindro (h_0/h_1), corresponde à relação entre a altura inicial do cilindro (h_0) e a altura após a deformação (h_1).

Neste caso o coeficiente de plasticidade de Pfefferkorn é definido pela percentagem de humidade da pasta quando o cilindro sofre uma deformação de 30% da altura inicial [21].

Este procedimento é algo impreciso, dada a falta de controlo da variação da humidade da pasta e na preparação dos cilindros.

3.6. Preparação e aplicação do engobe nas placas refratárias

Dada a composição química das lamas de anodização calcinadas (ricas em alumina) testou-se a sua incorporação no engobe que é aplicado nas placas refratárias do forno. O engobe é composto por matérias-primas refratárias, resistentes a temperaturas elevadas, o que impede que as peças, que são cozidas sobre as placas refratárias, não adiram às mesmas. É importante que estes tenham boa aderência à placa e sejam resistentes ao desgaste por abrasão. Foram desenvolvidos dois engobes: 1) substituiu-se a alumina convencionalmente usada nos engobes da Grestel pelas lamas de anodização calcinadas e 2) aumentou-se a percentagem de lamas de anodização à custa da diminuição da quantidade de zircónia. As composições desenvolvidas encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 - Formulações desenvolvidas para o engobe e o engobe usado na Grestel.

Composição (% em massa)	1	2	Engobe usado na Grestel
Zircónia 325	62,5	37,5	62,5
Caulino Groleq	25	25	25
Lamas de anodização	12,5	37,5	-
Alumina	-	-	12,5

Os materiais foram pesados e homogeneizados. Acertou-se a densidade e a viscosidade para 1650 g/L e 15 segundos, respetivamente. Os engobes foram aplicados por pulverização (jet-spray) com auxílio de uma pistola em duas placas de refratário. A gramagem aplicada a estas placas foi a mesma que normalmente se aplica com o engobe de produção. Posteriormente as placas foram colocadas nas vagonas do forno e sujeitas a vários ciclos de cozedura durante 15 dias.

Na Figura 10 estão patentes as placas depois da aplicação dos dois engobes.



Figura 10 - Placas refratárias com os engobe 1 e 2 aplicados.

3.7. Caracterização do produto final

De forma a caracterizar o produto final foram conformadas peças (pratos e canecas) em condições idênticas às industriais. Estas foram caracterizadas de modo a verificar a viabilidade da incorporação dos subprodutos e resíduos na pasta.

3.7.1. Avaliação da toxicidade da pasta

Tendo em conta a perigosidade associada às lamas de galvanização, realizaram-se ensaios de lixiviação para avaliar o teor dos elementos passíveis de remoção simulando uma situação extrema de exposição dos produtos cerâmicos às condições ambientais e de utilização corrente. A avaliação da toxicidade foi efetuada seguindo a norma C 738 – 94. Esta norma considera o enchimento das peças com uma solução de 4% de ácido acético durante 24 horas e é específica para a lixiviação de chumbo e cádmio, contudo foi também determinada a concentração de níquel e crómio. A toxicidade foi avaliada em duas canecas conformadas a partir da formulação PB10CC5LG₁₁₆₅5LA₁₁₆₅, vidradas com um vidrado branco e cozidas com os dois ciclos atrás mencionados. De forma a avaliar toxicidade da pasta foi testado um prato sem vidrado cozido à temperatura máxima de 1165 °C. Foi analisado também um prato conformado a partir da pasta de produção da Grestel. A concentração do Pb, Cd, Ni e Cr foi determinada por plasma de acoplamento indutivo (ICP). Esta técnica é usada para a quantidade de elementos

químicos em reduzidas concentrações (1-10 ppb). Com a determinação dos elementos extraídos pela ação da solução lixiviante, obtém-se informação sobre a usabilidade dos produtos desenvolvidos.

3.7.2. Resistência ao impacto no bordo

Para determinar a resistência mecânica ao impacto no bordo, as peças foram sujeitas ao impacto de um pêndulo metálico de peso conhecido seguindo a norma EN 12980: 2000. O teste tem início com a libertação do pêndulo de uma altura mínima, correspondente a um ângulo de 5°. Após cada embate aumenta-se sucessivamente, 5° o ângulo. Quando se visualiza a existência de fissuras ou a fragmentação da peça, termina-se o teste e regista-se o valor do ângulo máximo a que foi libertado o pêndulo. Para cada ângulo está associado um determinado valor de energia cinética. Na Figura 11 está patente o pêndulo usado neste teste.



Figura 11 - Teste de resistência mecânica ao impacto no bordo, norma EN 12980: 2000.

3.7.3. Resistência ao choque térmico

A resistência ao choque térmico é uma das características mais críticas do produto acabado, pois determina a capacidade de a peça resistir a mudanças bruscas de temperatura e, desta forma estar apta a ser usada.

O teste de resistência ao choque térmico consiste em colocar as peças na estufa a 120 °C durante uma hora, sendo depois colocadas rapidamente em água à temperatura ambiente. Após este procedimento analisa-se a existência de fissuras. Caso não exista nenhuma fissura visível, como forma de confirmação, pincelam-se as peças com uma solução de azul-de-metileno. As peças não fissuradas recolocam-se na estufa e

aumenta-se a temperatura em 20°C. Repete-se este procedimento até ocorrer fissuração.

3.7.4. Coordenadas de cor ($L^*a^*b^*$)

A técnica da colorimetria é muito utilizada na indústria cerâmica, na medida em que permite a quantificação da cor. Atualmente o método CIELAB é dos mais usados nesta indústria e expressa três atributos da cor: tonalidade, saturação e luminosidade, baseados nas coordenadas $L^*a^*b^*$ (Figura 12). Estas indicam um ponto no respectivo espaço colorimétrico, em que L^* corresponde à luminosidade, que varia entre preto (0) e o branco (100). O eixo a^* traduz a variação de cor vermelho-verde, e o b^* amarelo-azul.

As coordenadas de cor foram medidas com um colorímetro portátil - Konica Minolta Chroma Meter CR-400 – com um iluminante DC a 10° (Y: 94.0, x: 0.3130, y: 0.3191) de acordo com a Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) [22].

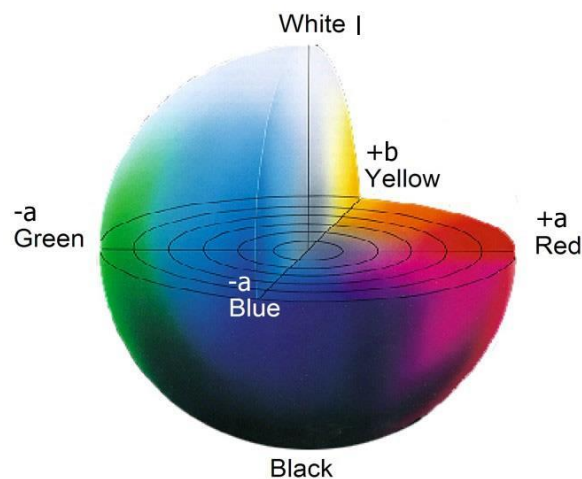


Figura 12 - Espaço de cor CIELAB.

Capítulo 4

Apresentação e discussão dos resultados

4. Resultados e discussão

Este capítulo é dedicado à apresentação e discussão dos resultados obtidos ao longo deste trabalho. Na primeira parte apresentam-se os resultados da caracterização dos subprodutos e resíduos, antes e após os pré-tratamentos (calcinação, moagem e peneiração). De seguida apresentam-se os resultados da caracterização da pasta com incorporação de diferentes percentagens de subprodutos e resíduos. Por fim, apresentam-se os resultados obtidos na caracterização do produto final.

4.1. Caracterização dos subprodutos e resíduos

Neste subcapítulo estão patentes os resultados dos vários ensaios realizados aos subprodutos e resíduos, nomeadamente: a avaliação da distribuição granulométrica, a caracterização química e mineralógica, os ensaios de fusibilidade e deformação, as análises térmicas (ATD e TG) e, por fim, a caracterização morfológica das partículas.

4.1.1. Distribuição granulométrica

Nas Figura 13 e 14 apresentam-se os gráficos da distribuição granulométrica dos diferentes subprodutos e resíduos em estudo. Os subprodutos gerados na Grestel, não foram sujeitos a nenhum pré-tratamento. No entanto as LA e LG foram calcinadas a 1165 °C e moídas. Observando a Figura 13, verifica-se que todos os subprodutos gerados na Grestel apresentam uma distribuição granulométrica normal (Gaussiana). Para além disso, verifica-se que o valor do D_{50} , *i.e.*, do diâmetro médio das partículas, é mais elevado para as lamas da ETARI (15,1 μm) e para o caco cozido (13,7 μm). As aparas da roller e o caco cru apresentam, como seria de esperar valores muito semelhantes: 10,3 μm e 10,4 μm , respetivamente. As partículas do despoeiramento são as que exibem um menor diâmetro médio: 6,9 μm . A distribuição granulométrica do caco cru, caco cru vidrado e aparas roller é muito semelhante.

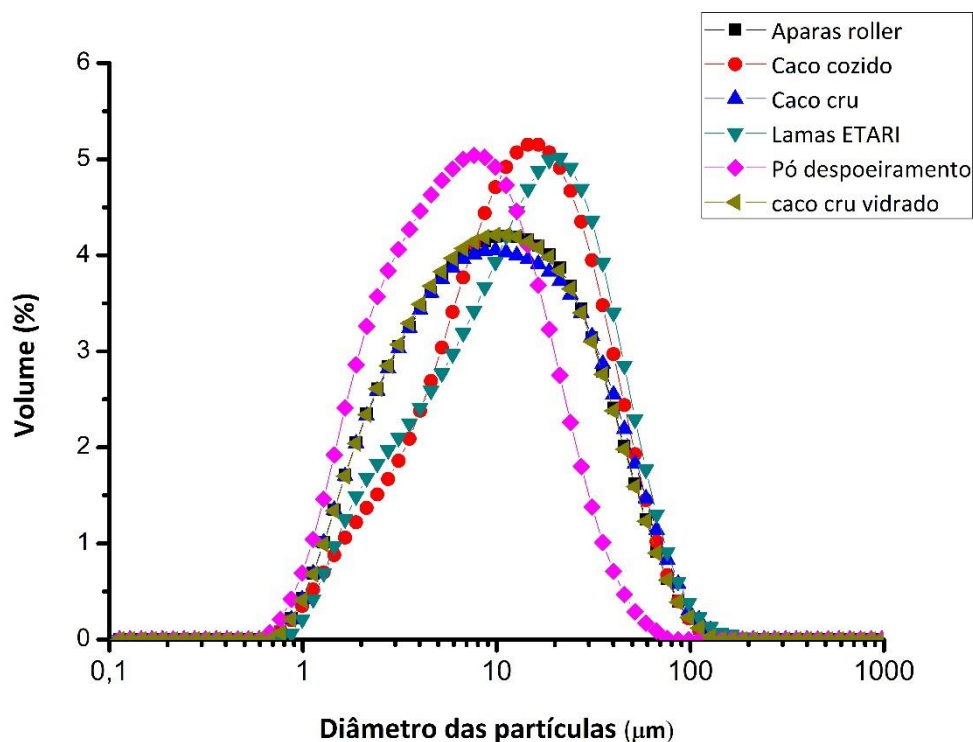


Figura 13 - Distribuição granulométrica dos subprodutos gerados na Grestel: aparas roller, caco cozido, caco cru, lamas ETARI, pó despoeiramento e caco cru vidrado.

A Figura 14 mostra a distribuição granulométrica das LA e das LG, após o pré-tratamento (calcinação, moagem e peneiração). A LA apresenta uma distribuição normal, com valores de D_{50} de cerca de 5 μm . A LG apresenta distribuição bimodal, associada à presença de aglomerados e com um D_{50} também próximo de 5 μm .

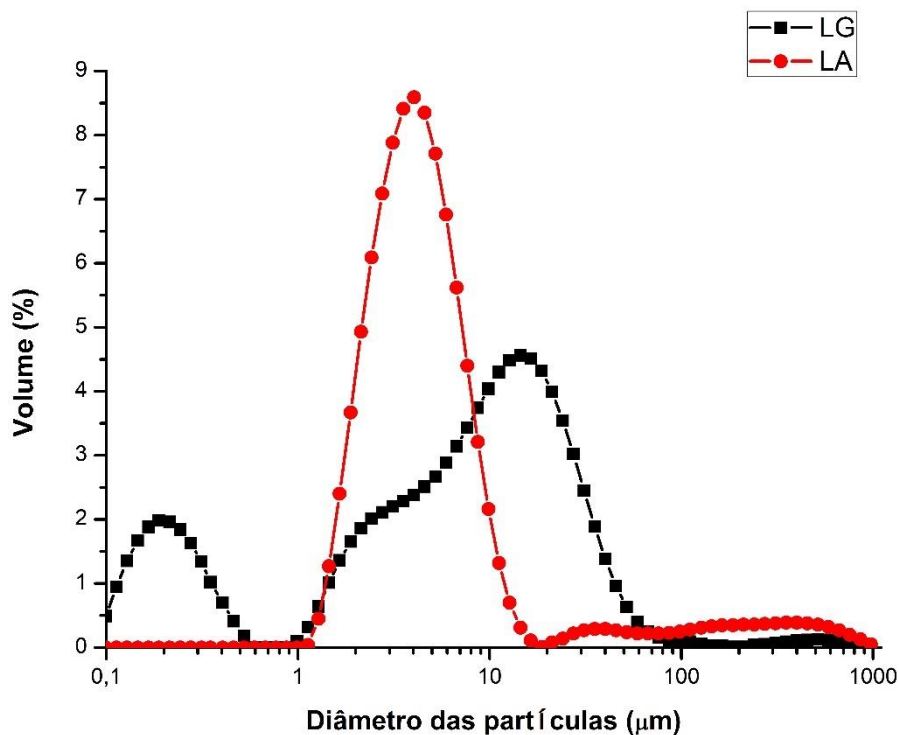


Figura 14 - Distribuição granulométrica das lamas de anodização (LA) e de galvanização (LG).

4.1.2. Caracterização química

A composição química dos subprodutos gerados na Grestel, das LA e LG, é apresentada nas Tabelas 8 a 14. A composição química do caco cru (não vidrado) está presente na Tabela 8. É expectável que a composição química deste subproduto seja idêntica à das aparas das máquinas roller e à da pasta de produção, que por este motivo, não foram caracterizados quimicamente. Os resultados obtidos na FRX, mostram que a sílica (SiO_2) é o óxido maioritário (65,8 % em massa) seguindo-se a alumina com 22,62 % em massa. Contudo, outros óxidos minoritários (i.e, K_2O , Fe_2O_3 , MgO) foram igualmente detetados. A perda ao rubro deste material é de 5,84 % (em massa).

Tabela 8 - Composição química do caco cru.

Óxidos	% ponderal
SiO ₂	65,8
Al ₂ O ₃	22,6
K ₂ O	2,01
Fe ₂ O ₃	1,09
MgO	0,97
Na ₂ O	0,83
TiO ₂	0,43
CaO	0,21
P ₂ O ₅	0,08
SO ₃	0,05
Ba	0,03
Zr	0,02
Perda ao rubro	5,84

A Tabela 9 mostra a composição química do caco cru vidrado, que é próxima da do caco cru (não vidrado), como era expectável, dada a presença/aplicação de uma reduzida quantidade de vidrado. Realça-se a diferença na percentagem de perda ao rubro entre o caco cru (não vidrado) e o caco cru vidrado, sendo esta superior (21,7 % em massa) para o caso do caco cru vidrado. Este valor pode ser justificado pelo facto de a amostra não estar completamente seca. No entanto, tendo em conta a perda ao rubro, verifica-se um ligeiro aumento apenas no teor de CaO e Zr, dado conter algum vidrado na sua composição.

Tabela 9 - Composição química do caco cru vidrado.

Óxidos	% ponderal
SiO ₂	53,0
Al ₂ O ₃	19,5
K ₂ O	1,77
MgO	0,92
Fe ₂ O ₃	0,77
Na ₂ O	0,76
CaO	0,74
TiO ₂	0,34
Zr	0,16
Zn	0,13
P ₂ O ₅	0,08
SO ₃	0,04
Ba	0,02
Rb	0,01
Perda ao rubro	21,7

Na Tabela 10 apresenta-se a composição química do caco cozido. Esta é semelhante à do caco cru vidrado que lhe deu origem, mas a perda ao rubro é diminuta (0,39% em massa), pois todas as reações já ocorreram. Assim, quando adicionado à pasta de grés, este material funcionará como “esqueleto” durante o processo de conformação e secagem.

Tabela 10 - Composição química do caco cozido.

Óxidos	% ponderal
SiO ₂	69,1
Al ₂ O ₃	22,8
K ₂ O	3,05
Fe ₂ O ₃	0,99
MgO	0,43
Na ₂ O	1,11
TiO ₂	0,54
CaO	0,91
P ₂ O ₅	0,12
SO ₃	0,03
Ba	0,07
Rb	0,02
Zn	0,07
Zr	0,35
Perda ao rubro	0,39

Na Tabela 11 apresenta-se a composição química das lamas de ETARI geradas na Grestel. Este subproduto apresenta cerca de 24 % de humidade e é constituído por restos de vidrados e pastas, resultantes, essencialmente, da lavagem das máquinas de vidragem e do acabamento das peças conformadas. Os componentes maioritários são também a sílica e a alumina, os quais perfazem cerca de 80 % em massa. No entanto a diversidade de elementos é agora muito superior, assim como a percentagem de CaO e Zn. O valor de perda ao rubro é relativamente baixo (4,24 % em massa).

Tabela 11 - Composição química das lamas de ETARI.

Óxidos	% ponderal
SiO ₂	63,3
Al ₂ O ₃	16,6
CaO	3,95
Cd	3,63
K ₂ O	2,16
Zn	1,28
Zr	1,18
Na ₂ O	1,03
MgO	1,01
Fe ₂ O ₃	0,73
TiO ₂	0,31
P ₂ O ₅	0,14
Ba	0,08
Cr	0,04
SO ₃	0,04
Sr	0,03
Sn	0,03
Hf	0,02
Co	0,02
Cl	0,01
Pb	0,02
MnO	0,01
Perda ao rubro	4,24

O pó de despoeiramento proveniente das cabines de vidragem apresenta uma elevada diversidade composicional, resultante do facto de serem aplicados na Grestel vidrados com diferentes composições químicas. A Tabela 12 ilustra a diversidade composicional, com a presença de óxidos alcalinos e metais de carácter cromóforo. Verifica-se uma enorme alteração da composição química, em comparação com o caco cru vidrado e não vidrado. O Al₂O₃ deixa de ser o segundo (em termos de quantidade) componente e passa a ser o CaO e o Cd. De todos os subprodutos gerados na Grestel, com exceção do caco cru vidrado, este é o que apresenta uma perda ao rubro superior, isto é 8,34 % em massa. Esta perda poderá ser justificada pela queima de matéria orgânica, assim como pela decomposição do carbonato de cálcio.

Tabela 12 - Composição química do pó de despoeiramento.

Elementos	% ponderal
SiO ₂	40,4
CaO	13,4
Cd	12,9
Al ₂ O ₃	11,4
Zr	3,11
Zn	2,95
K ₂ O	2,34
MgO	0,76
Fe ₂ O ₃	0,55
MnO	0,42
Co	0,28
Ba	0,23
Cr	0,20
TiO ₂	0,16
P ₂ O ₅	0,13
Sr	0,12
Cu	0,09
SO ₃	0,09
Pb	0,08
Hf	0,07
Cl	0,05
Ce	0,04
W	0,03
Ni	0,01
Th	0,01
Perda ao rubro	8,34

Na Tabela 13 apresenta-se a composição química da LG, tal como foi rececionada e depois de calcinada a 1165 °C. É possível observar que a LG é rica em metais pesados, principalmente níquel e crómio (25,9 e 15,3 % ponderal). Após calcinação verifica-se que a percentagem ponderal aumenta, para a maioria dos elementos, na devida proporção da perda ao rubro de 34,3 % em massa, resultante da queima de matéria orgânica, da presença de humidade, desidroxilação e eventual decomposição de sulfatos/carbonatos. Destaca-se a diminuição da percentagem ponderal do chumbo possivelmente devido ao facto de ter sido volatilizado.

Tabela 13 - Composição química das lamas de galvanização secas e calcinadas a 1165 °C.

Óxidos (% ponderal)	Lamas secas	Lamas calcinadas
Ni	25,9	32,1
Cr	15,3	14,9
SO ₃	5,84	2,50
SiO ₂	5,63	9,01
P ₂ O ₅	4,45	9,95
Cu	2,23	4,27
Al ₂ O ₃	1,66	3,09
Zn	1,58	5,71
CaO	1,09	12,3
Pb	0,88	0,28
Fe ₂ O ₃	0,65	0,71
W	0,34	0,49
MgO	0,16	1,07
Ta	0,16	0,23
Nd	0,09	-
Ce	0,09	0,69
Ba	0,07	0,05
K ₂ O	0,07	0,20
Cl	0,06	0,03
Sn	0,06	0,04
La	0,05	0,01
TiO ₂	0,03	0,04
Hf	0,02	0,03
Zr	-	0,07
V	-	0,03
Co	-	0,02
Perda ao rubro	34,3	0,31

A Tabela 14 apresenta a composição química das LA antes e após calcinação a 1165 °C. Evidencia-se o elevado teor em alumina (Al₂O₃) e em trióxido sulfúrico (SO₃) presente na lama seca, enquanto os óxidos de cálcio (CaO) e sódio (Na₂O) são constituintes minoritários. A composição química destes resíduos reflete a origem e o tratamento efetuado no seu processo produtivo. A presença destes elementos é justificada pela utilização de soda cáustica ou cal na neutralização do pH dos efluentes resultantes do processo de anodização. Com a calcinação constata-se um grande aumento da percentagem ponderal de alumina (de 49,5 % para 91,9 %) e uma diminuição considerável do trióxido sulfúrico (de 10,4 % para 0,93 %). A perda ao rubro da lama seca é de 37 %, devendo-se, essencialmente à perda de humidade e à reação de decomposição do hidróxido de alumínio (Al(OH)₃) formando Al₂O₃ como produto da reação. Estudos realizados por Ribeiro *et al.* [13] demonstraram que a calcinação da

lama de anodização a 1400 °C permite a decomposição de todos os sais solúveis presentes, resultando numa lama com um teor de Al_2O_3 superior a 90 % em massa, em concordância com os resultados obtidos no presente trabalho.

Tabela 14 - Composição química das lamas de anodização secas e calcinadas a 1165 °C.

Óxidos (% ponderal)	Lamas secas	Lamas calcinadas
Al_2O_3	49,6	91,9
SO_3	10,4	0,93
Na_2O	1,10	0,71
SiO_2	0,60	2,15
MgO	0,32	0,57
CaO	0,24	1,11
P_2O_5	0,18	0,45
Fe_2O_3	0,12	0,41
Cl	0,11	0,02
F	0,10	0,18
K_2O	0,03	0,09
Co	0,02	-
MnO	0,01	0,02
TiO_2	0,01	0,02
Sn	0,01	0,48
Ba	-	0,05
Zn	-	0,01
Cr	-	0,02
Zr	-	0,01
Perda ao rubro	37,2	0,79

4.1.3. Fusibilidade e deformação

Determinou-se a fusibilidade e a deformação das lamas de ETARI, do pó de despoeiramento e do caco cru vidrado.

Realizaram-se testes de fusibilidade e deformação a dois lotes de lamas de ETARI de forma a verificar o efeito da potencial variabilidade composicional. A Figura 15 mostra o escorrimento de amostras do pó de despoeiramento (Figura 15 a), do primeiro lote de lamas da ETARI (Figura 15 a), do caco cru vidrado (Figura 15 b) e do segundo lote de lamas da ETARI (Figura 15 c). Pode-se observar que a fusibilidade do pó de despoeiramento é bastante elevada, ao contrário do que se observa para as lamas da ETARI e para o caco cru vidrado. Este resultado reflete a maior concentração de componentes fundentes (vidros) no pó de despoeiramento em sintonia com a análise química (Tabela 12). Para além da composição química, a diminuição da granulometria das partículas também tem influência no aumento da fusibilidade, sendo o pó de

despoeiramento o subproduto que possui partículas de menor tamanho (Figura 13). A Figura 15 c mostra o escorrimento da amostra do segundo lote de lamias da ETARI; este é superior ao exibido pelo primeiro lote e traduz a variabilidade composicional deste subproduto.

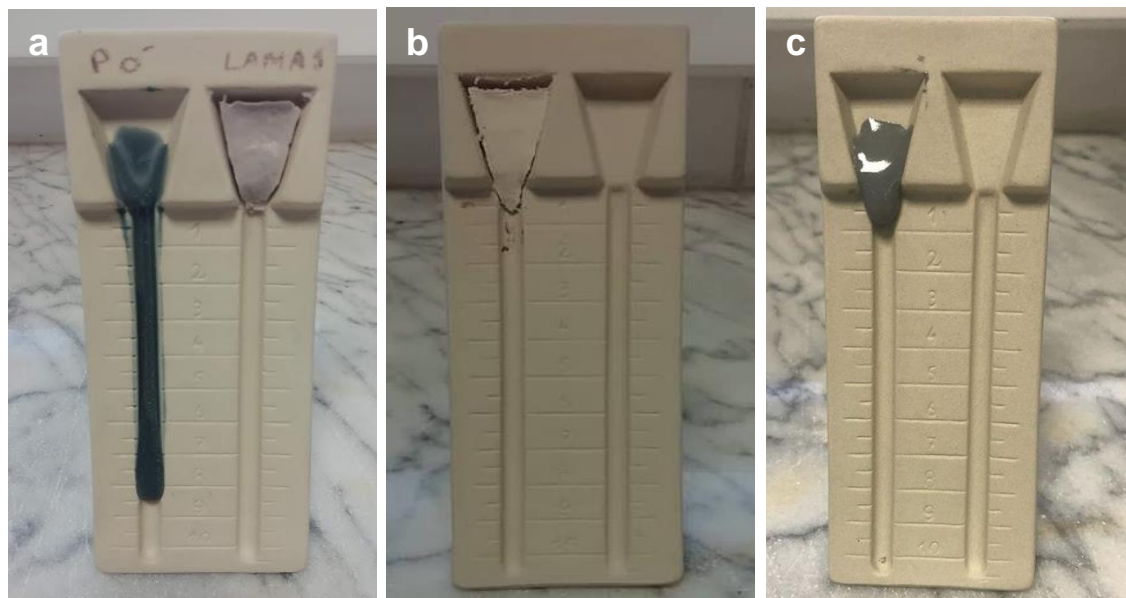


Figura 15 - Teste de fusibilidade do: a) pó de despoeiramento e 1º lote lamias da ETARI; b) caco cru vidrado; c) 2º lote das lamias da ETARI.

Tendo em conta o comportamento das lamias da ETARI e do caco cru vidrado no ensaio de fusibilidade, foi também efetuado o ensaio de deformação dos provetes durante o ciclo de cozedura usado na Grestel (Figura 8). Apesar do primeiro lote de lamias da ETARI não apresentar uma fusibilidade elevada, os ensaios de deformação destas amostras revelam valores expressivos, que são ainda maiores no segundo lote de lamias (Figura 16). Já os provetes conformados a partir de caco cru (Figura 17) não apresentam deformação assinalável durante a cozedura. Estes resultados permitiram aferir o seu comportamento durante a cozedura e assim estimar a quantidade a ser incorporada que evite a excessiva deformação dos produtos.

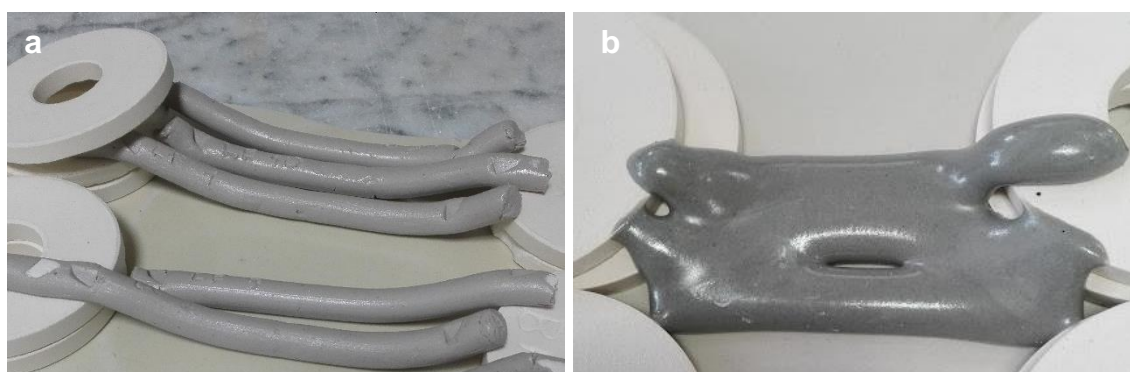


Figura 16 - Deformação dos provetes das lamias da ETARI, a) 1º lote, b) 2º lote.

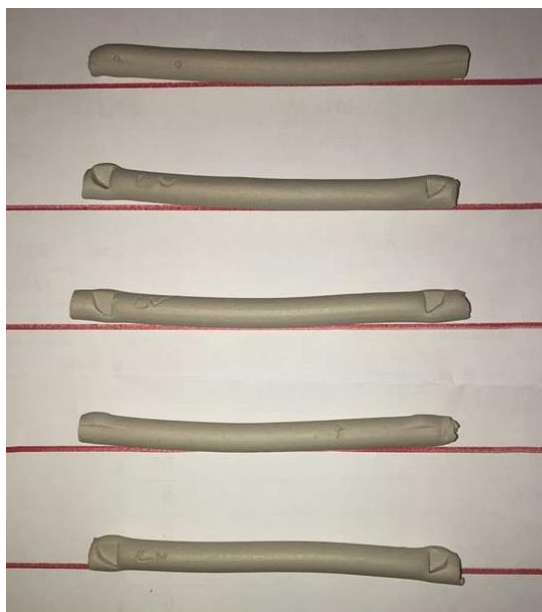


Figura 17- Deformação dos provetes de caco cru vidrado

4.1.4. Caracterização térmica

Nas Figuras (Figura 18 a 22) apresentam-se os resultados das análises térmicas realizadas aos subprodutos gerados na Grestel. Na Figura 18 está patente a análise ATD/TG do caco cru (não vidrado). É expectável que as aparas de pasta possuam o mesmo comportamento térmico e, por isso, não foram caracterizadas termicamente.

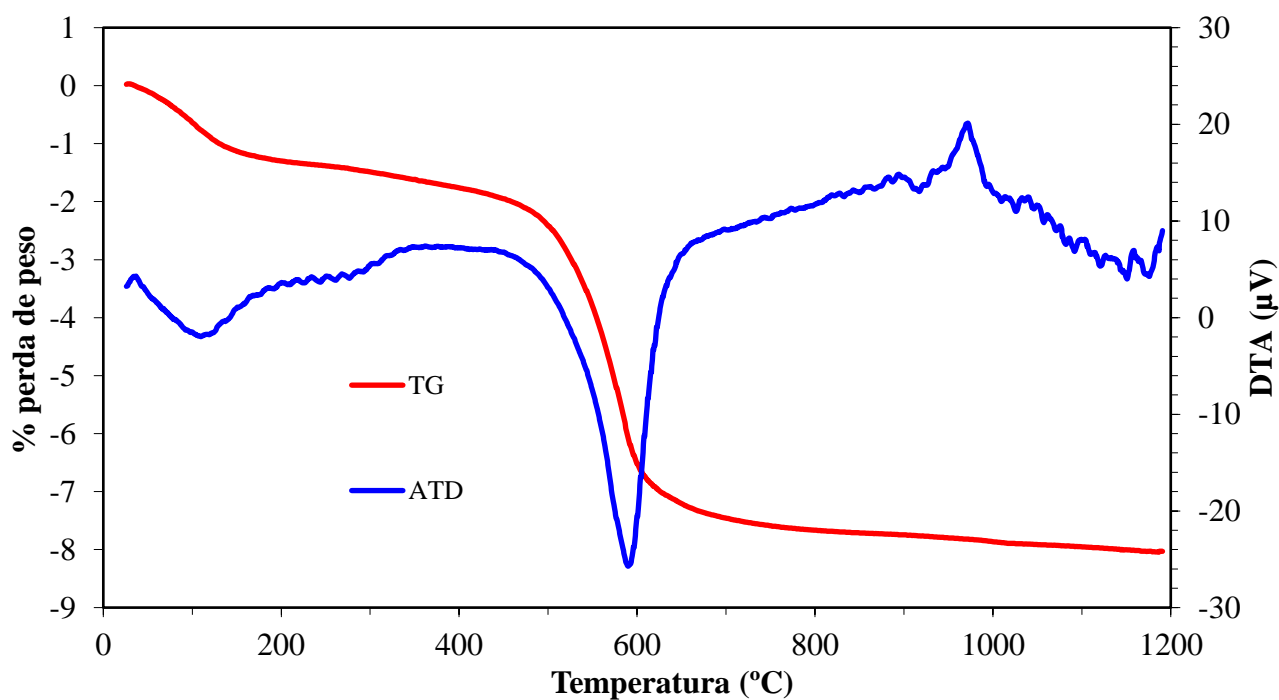


Figura 18 - Análise ATD e TG do caco cru (não vidrado).

O comportamento do caco cru (não vidrado) (Figura 18) e do caco cru vidrado, presente na Figura 19 é globalmente semelhante. O primeiro pico endotérmico registrado na ATD ocorre nos dois casos, entre os 100 e 200 °C, é pouco acentuado e está associado à perda de massa correspondente à liberação de água livre (humidade). De seguida, até aos 450 °C a perda de massa corresponde à oxidação e queima da matéria orgânica. O pico endotérmico de maior intensidade encontra-se próximo dos 600 °C, sendo acompanhado de perda de massa, correspondendo à saída de água estrutural (desidroxilação dos minerais argilosos). O primeiro pico exotérmico acontece depois dos 950 °C e representa a formação de novas fases cristalinas. A perda de massa destes dois subprodutos é aproximadamente 8 %.

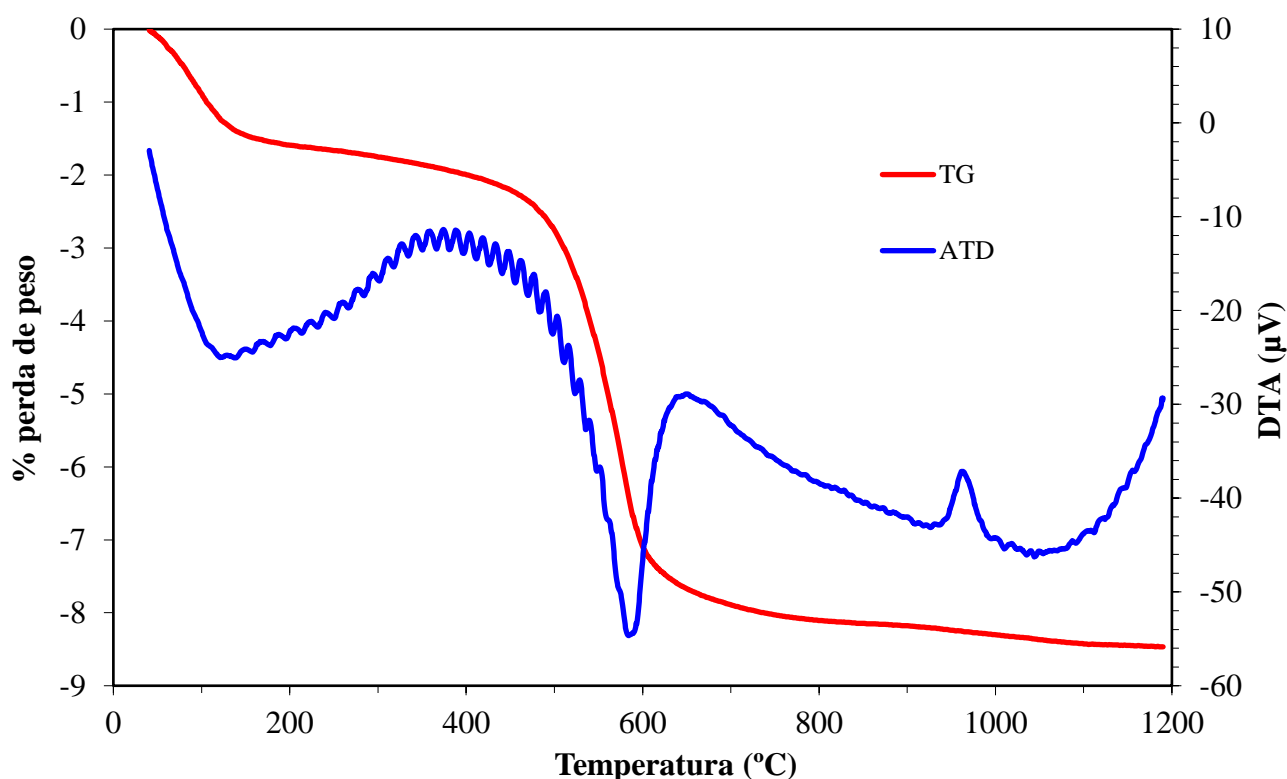


Figura 19 - Análise ATD e TG do caco cru vidrado.

Na Figura 20 está representada a análise ATD/TG do caco cozido, como era previsível o comportamento é típico de um material inerte.

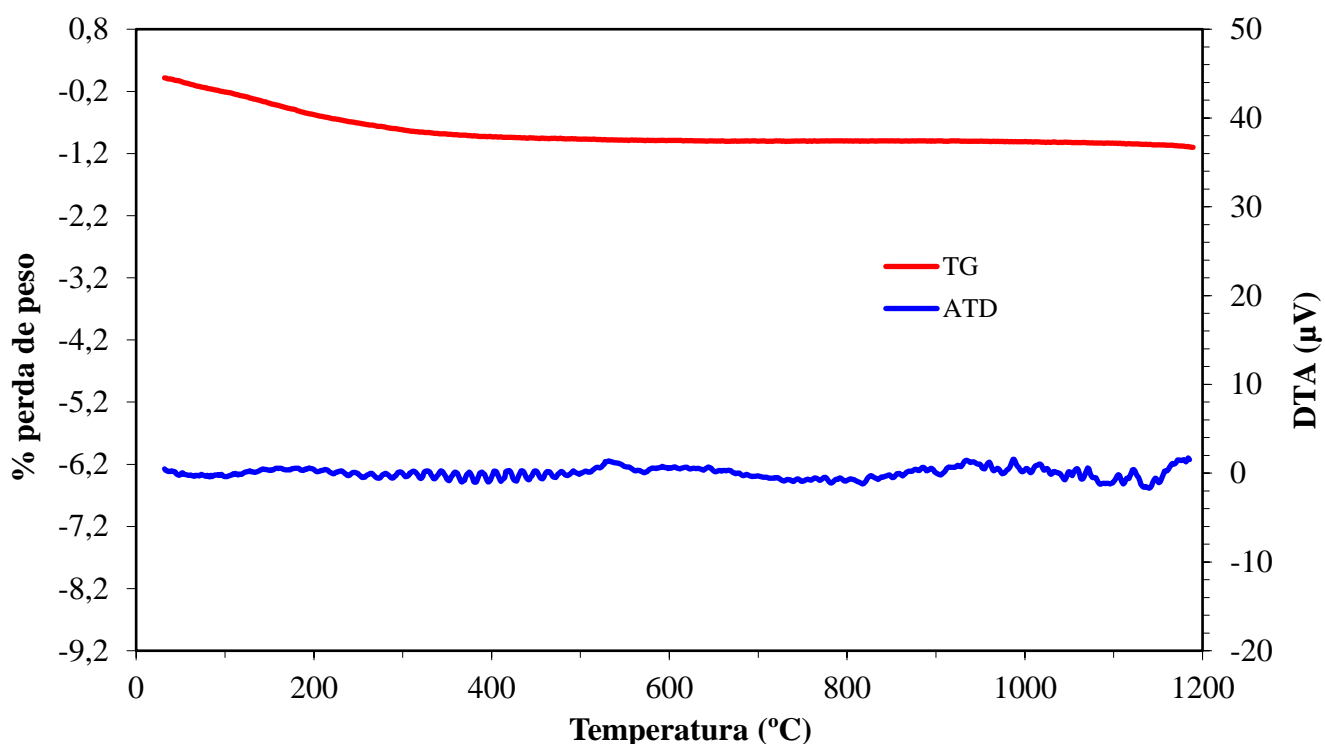


Figura 20 - Análise ATD e TG do caco cozido

A Figura 21 mostra as análises térmicas das lamaz da ETARI. Observa-se que a perda de massa é significativa desde a fase inicial de aquecimento até aos 800 °C, atingindo uma perda total de 8 %. Este valor é diferente do obtido para a perda ao rubro determinada por FRX (Tabela 11), devido, essencialmente, às diferenças de humidade das amostras. O pico exotérmico entre 350-400 °C corresponde à decomposição de matéria orgânica. Aos 800°C ocorre a decomposição de carbonatos e sulfatos esta reação é acompanhada de um pico endotérmico. O pico exotérmico representado por volta de 900 °C resulta da recristalização dos argilominerais.

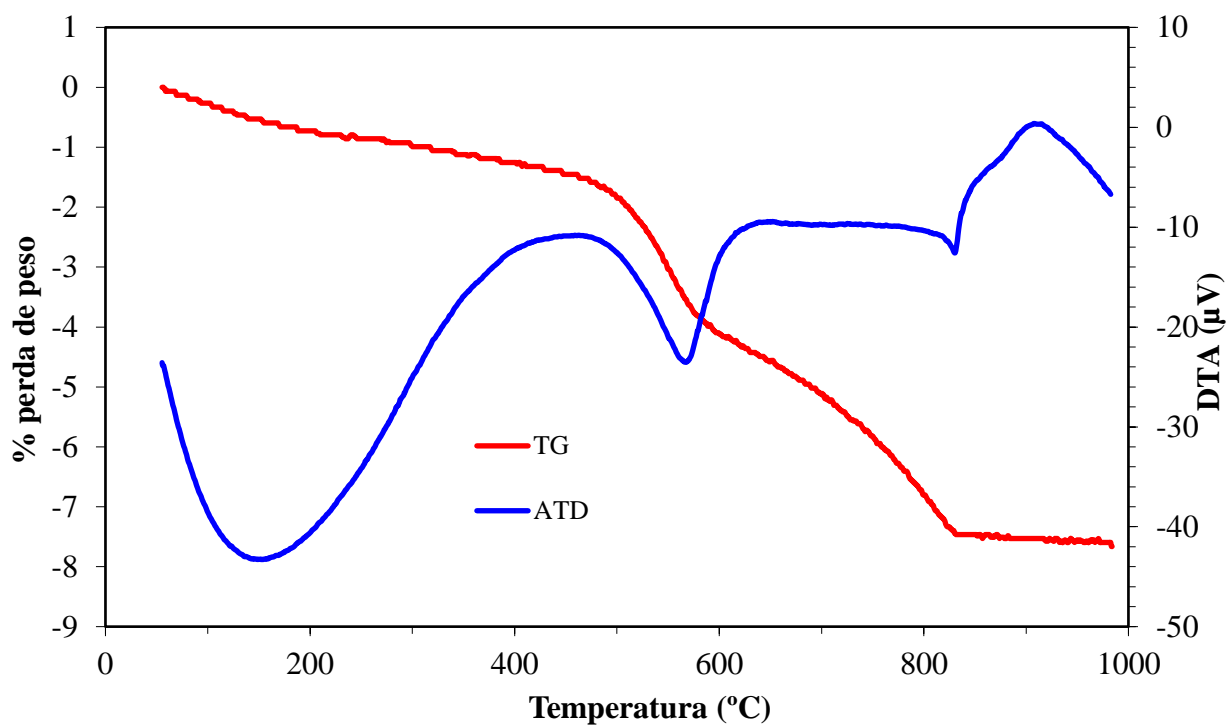


Figura 21 - Análise ATD e TG das Lamas da ETARI.

Na Figura 22 apresenta-se o comportamento térmico do pó de despoejamento. Neste caso não se verifica uma notória perda de massa, nas fases iniciais do aquecimento, mas sim uma perda lenta até 800 °C, atingindo o máximo de 10 %. Este valor é coerente com a perda ao rubro indicada na Tabela 12. O pico exotérmico por volta dos 300 °C indica a decomposição de matéria orgânica.

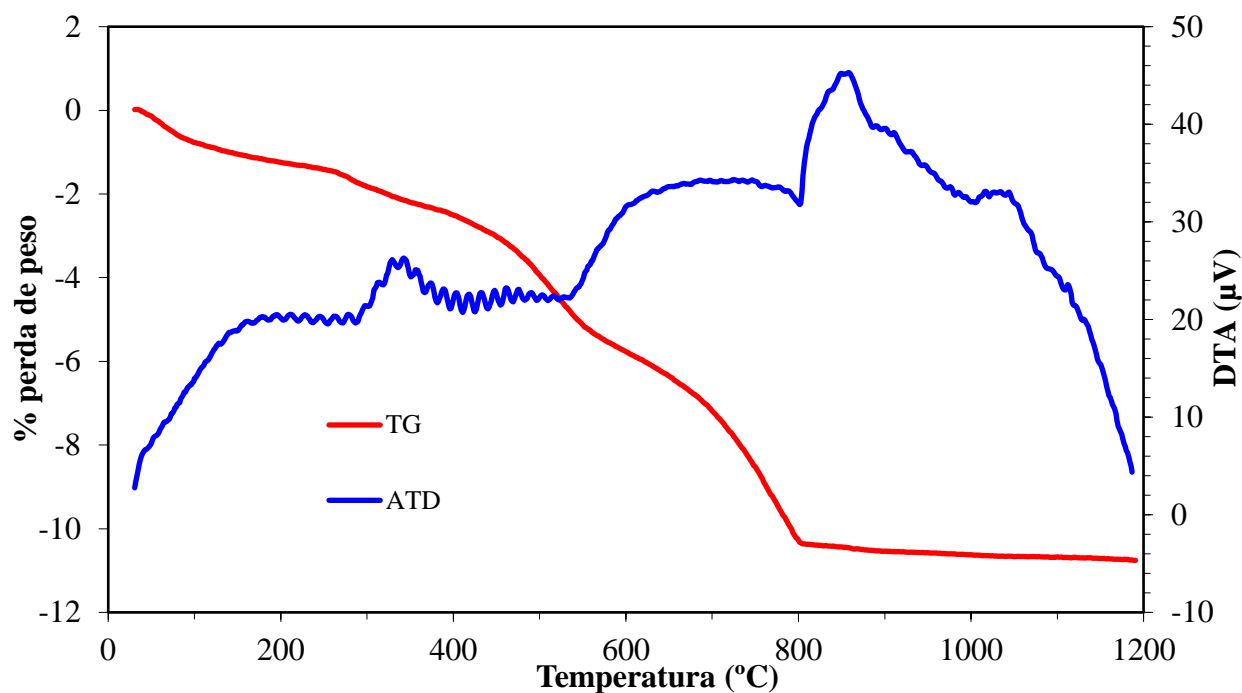


Figura 22 - Análise ATD e TG do pó de despoeiramento.

As análises térmicas das lamas de anodização e de galvanização encontram-se patentes na Figura 23 e Figura 25. Para ambas as lamas verifica-se uma acentuada perda de massa até 250 °C, associada à eliminação da água livre. Esta perda de massa é acompanhada de um pico endotérmico. De seguida ocorre a decomposição dos hidróxidos presentes nas lamas.

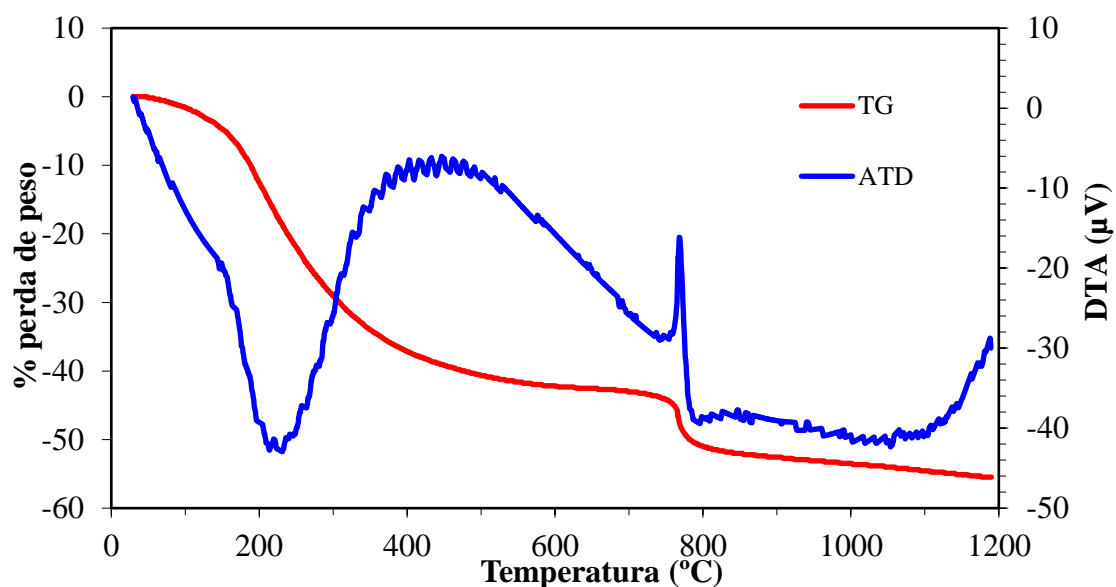


Figura 23 - Análise ATD e TG das lamas de anodização secas.

A análise termogravimétrica das lamas de anodização revela uma perda de massa acentuada até 400 °C associada à decomposição de hidróxidos de alumínio. A partir dos 400 °C até 500 °C verifica-se a presença do pico exotérmico, associado à queima da matéria orgânica. Entre 500 °C e 750 °C não se observa perda de massa, mas após 800 °C verifica-se uma nova perda de massa que deverá estar associada à decomposição dos sulfatos e carbonatos. Este acontecimento deveria estar associado a uma reação endotérmica, pelo que se considera que o pico exotérmico a 800 °C é um erro de medição. A perda de massa destas lamas é aproximadamente 50 % em massa. Tendo em conta estes resultados, as lamas de anodização foram calcinadas a duas temperaturas: 700 e 1165 °C. Na Tabela 15 apresentam-se os resultados obtidos nas duas calcinações.

Tabela 15 - Perda de massa das lamas de anodização calcinadas a 700 e 1165 °C.

Temperatura (°C)	700	1165
Perda de massa (%)	43	45

Os resultados obtidos para a perda de massa não são muito diferentes dos valores determinados na análise termogravimétrica (Figura 23).

Os valores de perda de massa das lamas de anodização calcinadas a estas duas temperaturas, não são muito diferentes (Tabela 15) pelo que se pode assumir que 700 °C é a temperatura adequada para a sua calcinação. No entanto, a incorporação destas lamas na pasta e nos engobes dificulta a desfloculação, uma vez que esta temperatura não é suficiente para a queima de sulfatos tipicamente presentes na composição química dos floclulantes. O mesmo não se observa para as lamas calcinadas a 1165 °C. A calcinação ideal seria à temperatura de 900 °C, no entanto não foi possível a sua concretização devido a problemas técnicos na mufla.

Na Figura 24 apresentam-se imagens das lamas de anodização calcinadas a 700 e 1165 °C. Observa-se que estas apresentam uma coloração branca. Porém as lamas calcinadas a 1165 °C (Figura 24 b) exibem um tom mais “rosado” o que resulta da presença de algum crómio e ferro que ocupa as posições do alumínio na estrutura do corundo [23].

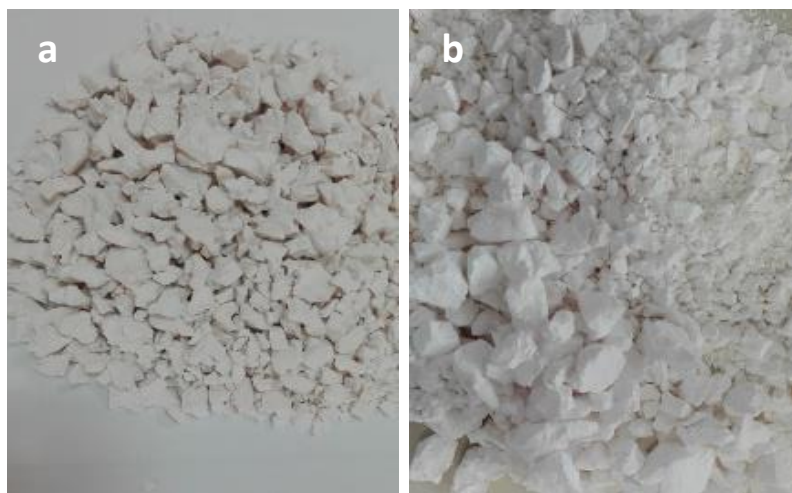


Figura 24 - Lamas de anodização calcinadas a diferentes temperaturas a) 700 °C b) 1165 °C.

Na Figura 25 apresentam-se os resultados da análise termogravimétrica e termodiferencial das lamas de galvanização.

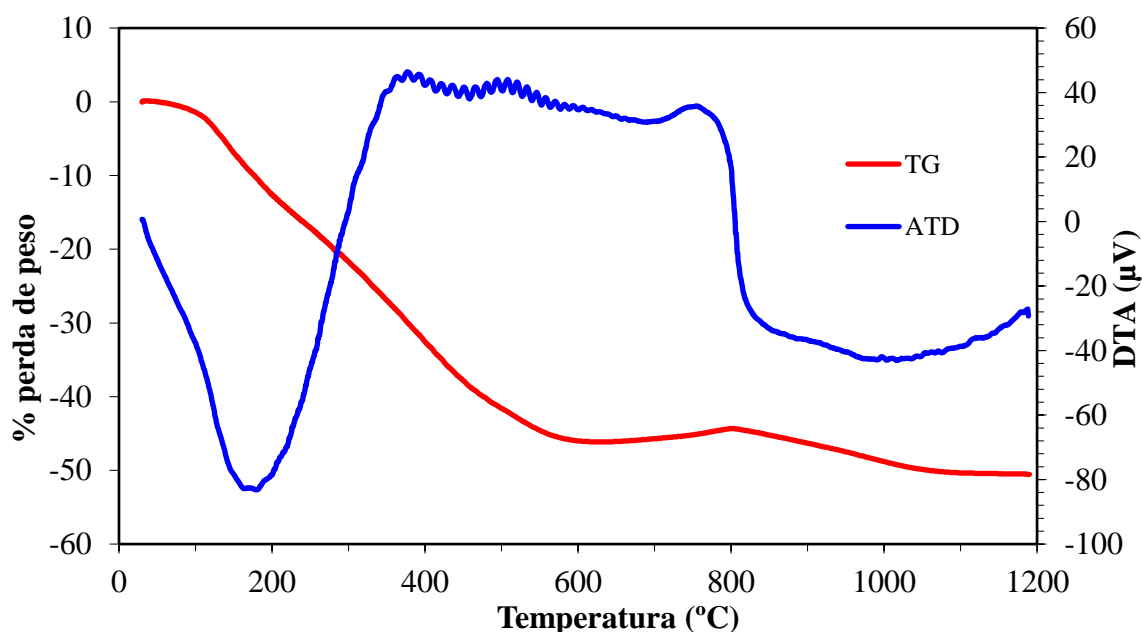


Figura 25 - Análise ATD e TG da lama de galvanização seca.

As análises térmicas da LG mostram que esta começa por ter uma perda de massa acentuada, por efeito da desidratação e decomposição dos hidróxidos, acompanhada de um pico endotérmico. Às temperaturas variáveis entre 400 e 800 °C verifica-se a presença de um ligeiro pico exotérmico, o qual deverá estar associado à queima de compostos orgânicos. A perda total de massa (45%) ocorre até cerca de 600 °C. Este valor é superior ao determinado por FRX (Tabela 13), o que pode ser justificado pela pelo facto de a amostra não ter sido completamente seca.

Efetuuou-se a calcinação destas lammas no forno contínuo da Grestel à temperatura de 1165 °C. Na Tabela 16 apresentam-se as percentagens de perda de massa para as duas temperaturas testadas: 600 °C e 1165 °C. A diferença da perda de massa não é significativa o que permite concluir que 600 °C seria suficiente para calcinar a amostra.

Tabela 16 - Perda de massa das lammas de galvanização calcinadas a 600 e 1165 °C.

Temperatura (°C)	600	1165
Perda de massa (%)	36	35

Na Figura 26 é apresentado o aspeto das lammas de galvanização, após a calcinação a 600 e 1165 °C observando-se que o seu aspeto é semelhante.



Figura 26 - Lamas de galvanização calcinadas a) 600 °C b) 1165 °C.

Apesar de se concluir que a temperatura inferior (600 °C) é a ideal para calcinação das lammas de galvanização, optou-se por calcinar no forno contínuo (1165 °C), disponível nesta fase do estudo.

4.1.5. Caracterização Mineralógica

A análise de difração de raios X realizada aos subprodutos gerados na Grestel: caco cozido, pó de despoeiramento, lammas da ETARI e caco cru (Figura 27) revela que o componente principal presente é o quartzo. Outras fases cristalinas, típicas de uma pasta cerâmica de grés, como a moscovite, a calcite e a caulinite estão presentes em praticamente todos os subprodutos, com exceção do caco cozido. Neste caso, o quartzo

e a mulite são as únicas fases cristalinas, uma vez que as fases precursoras se decompuseram e reagiram para formar novos compostos (por ex. mulite).

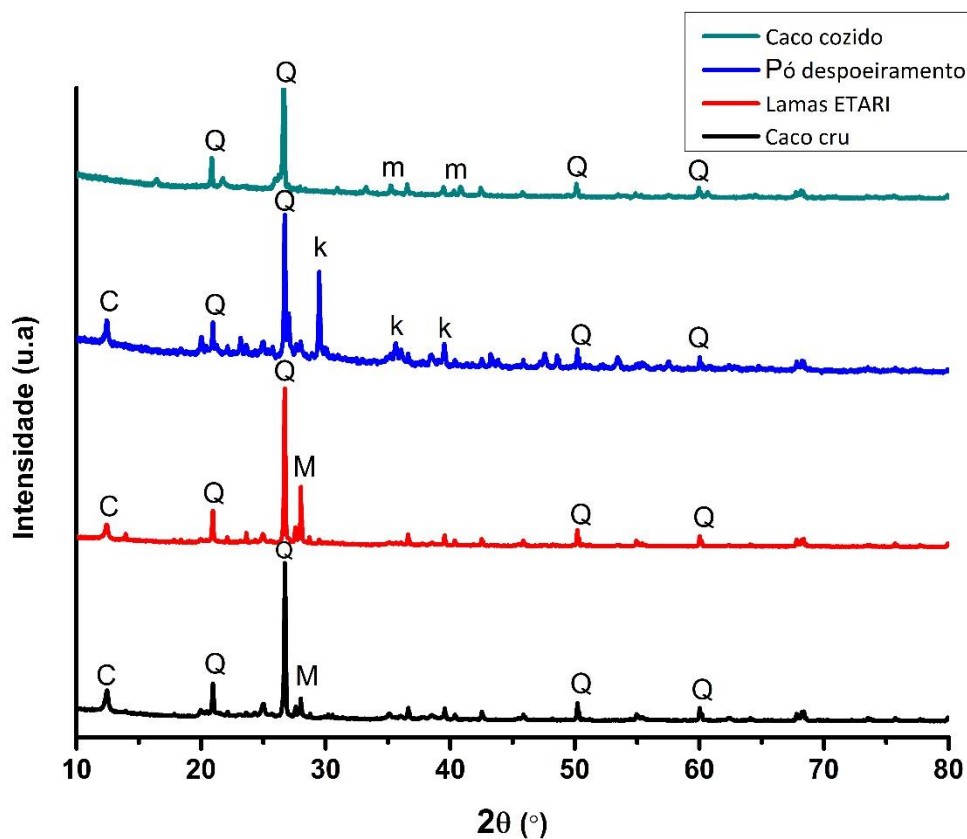


Figura 27 - Difrátogramas de raio X dos subprodutos gerados na Grestel; Q - Quartzo; m - Mulite; M - Moscovite; C - Caulinite e K – Calcite.

Os difratogramas de raios X da lama de anodização seca a 100 °C e calcinada às temperaturas de 450, 700 e 1165 °C (Figura 28) permitiram identificar quais as fases cristalinas mais prováveis e a evolução da sua cristalinidade com a temperatura.

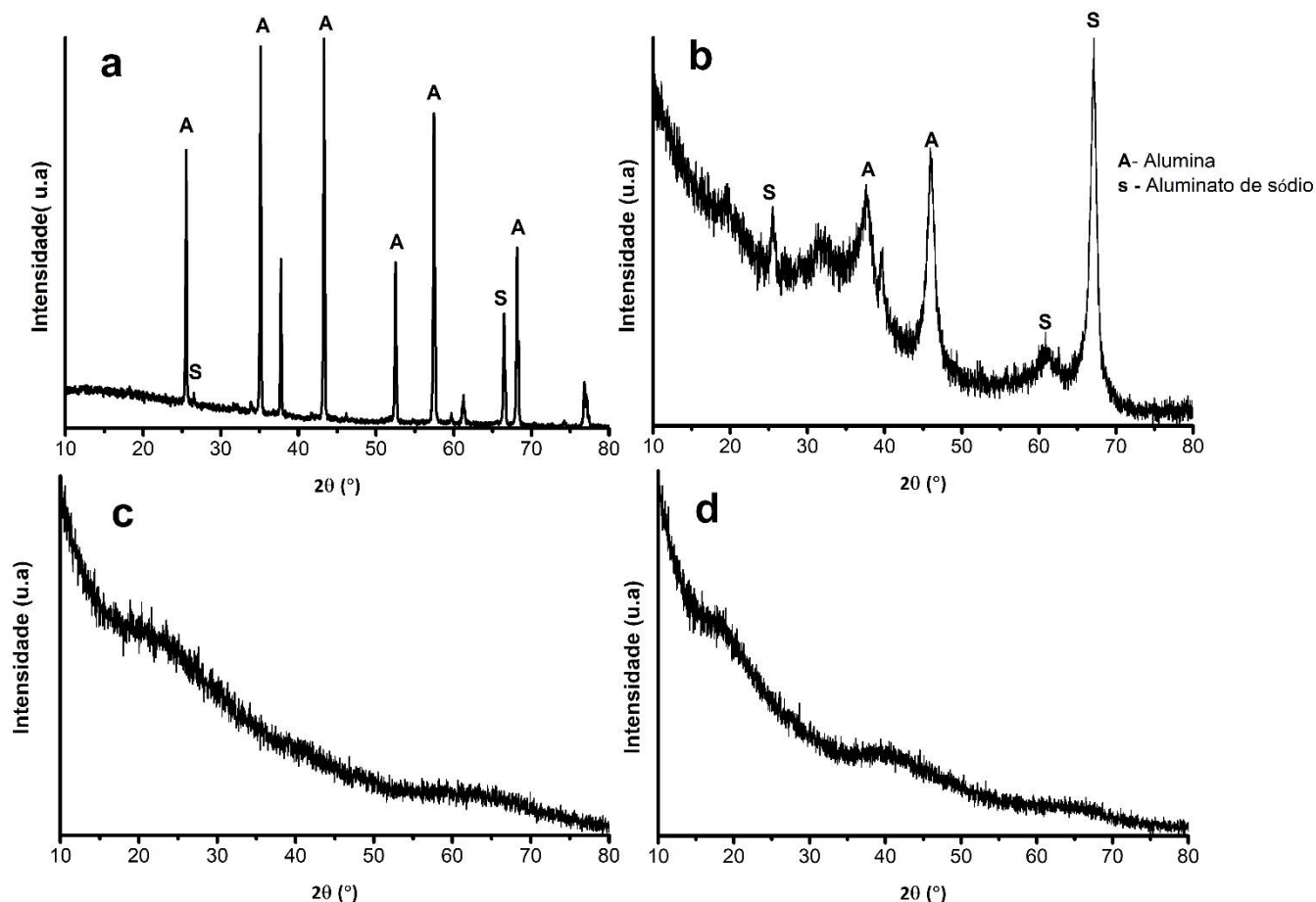


Figura 28 - Difratogramas de raios X das lamas de anodização calcinadas a: 1165 °C (a); 700 °C (b); 450 °C; e secas (d).

A ausência de picos no difratograma das amostras de lamas de anodização secas (Figura 28 d) e calcinadas a 450 °C (Figura 28 c) confirma o seu carácter amorfo. Após calcinação a 700 °C (Figura 28 b) observam-se alguns picos que são atribuídos à presença de alumina e aluminato de sódio. Após calcinação a 1165 °C (Figura 28 a) o material exibe um elevado grau de cristalinidade constatando-se que a fase cristalina maioritária é a alumina.

Os difratogramas de raios X realizados às lamas de galvanização secas e após calcinação a 600 e 1165 °C são apresentados na Figura 29. Como se pode observar, as lamas de galvanização secas apresentam um carácter maioritariamente amorfo, verificando-se a presença de alguns picos correspondentes ao quartzo e ao carbonato de cálcio. A sua calcinação a 600 °C promove o aparecimento de mais uma fase cristalina – o óxido de níquel. Após a calcinação a 1165 °C a lama de galvanização exibe um maior grau de cristalinidade e, além do óxido de níquel, constata-se a presença de uma fase espinela de óxido de cobalto e crómio.

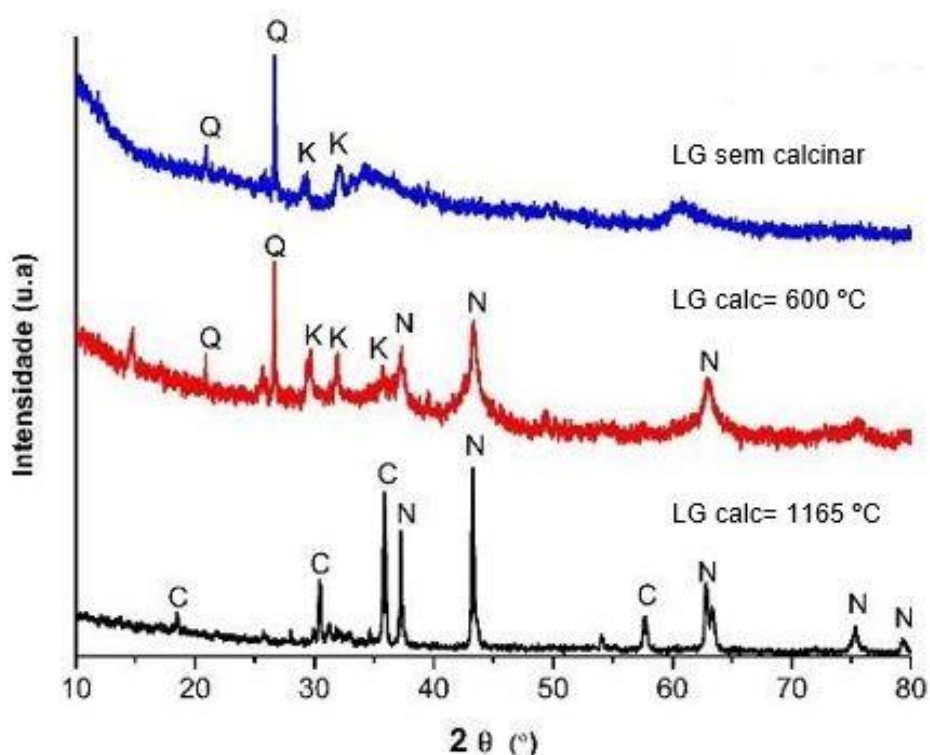


Figura 29 - Difratogramas de raios X das lamas de galvanização sem calcinação e calcinadas a 600 e 1165 °C. Q - Quartzo, K - carbonato de cálcio, C - espinela de óxido de cobalto e crómio, N - óxido de níquel.

4.1.6. Caracterização microestrutural (MEV) e química (EDX)

A análise microestrutural das lamas de anodização após calcinação a 1165 °C apresentada na Figura 30, revela a forma hexagonal e alongada das partículas de alumina.

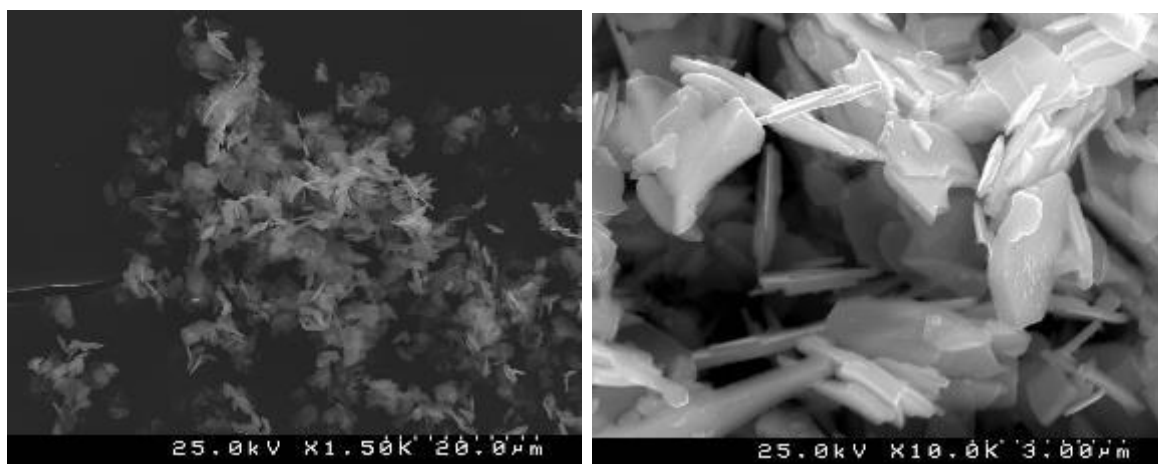


Figura 30 - Micrografia obtida por MEV de pós de lamelas de anodização calcinadas a 1165°C.

A análise química complementar feita por EDX (Figura 31) confirma a pureza das lamelas de anodização, evidenciada na análise de DRX, com a presença de um único pico correspondente à alumina. Nesta análise não foi detectada a presença de aluminato de sódio.

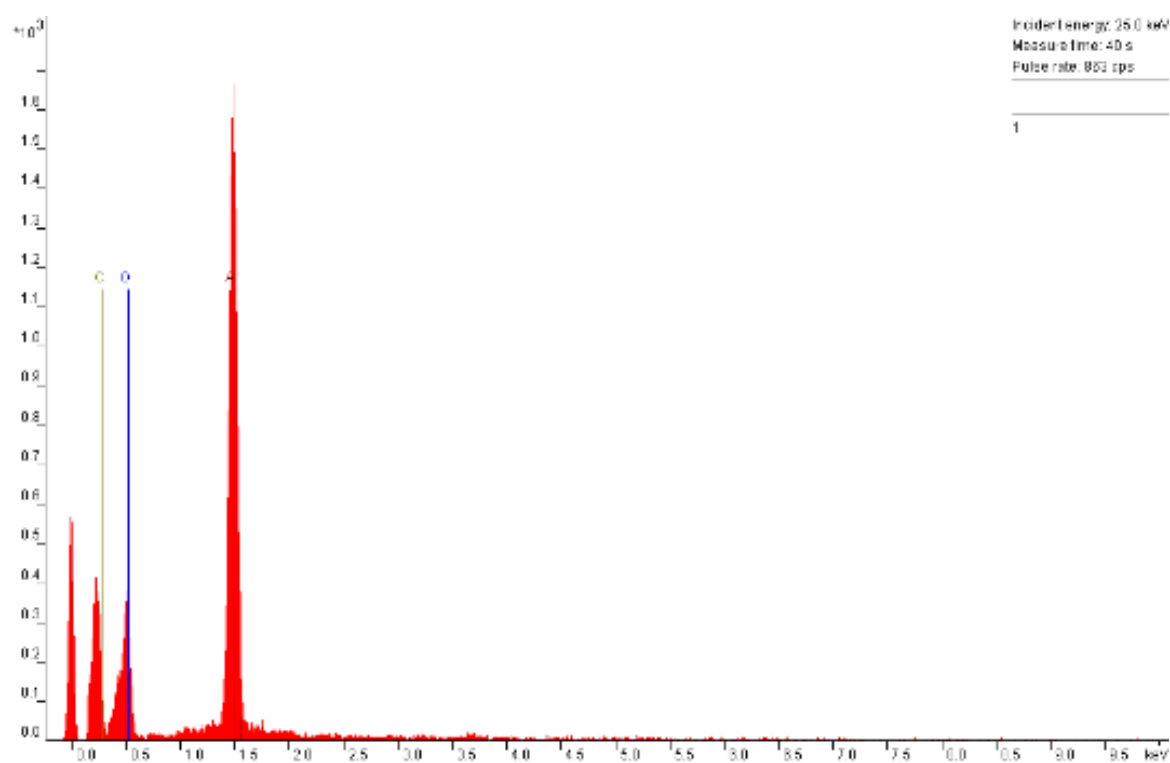


Figura 31 - Espectro de EDX das lamelas de anodização calcinadas a 1165°C.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varrimento efetuada às lamas de galvanização presentes na Figura 32, evidenciam a presença de partículas agregadas bem como aglomerados de geometria esférica.

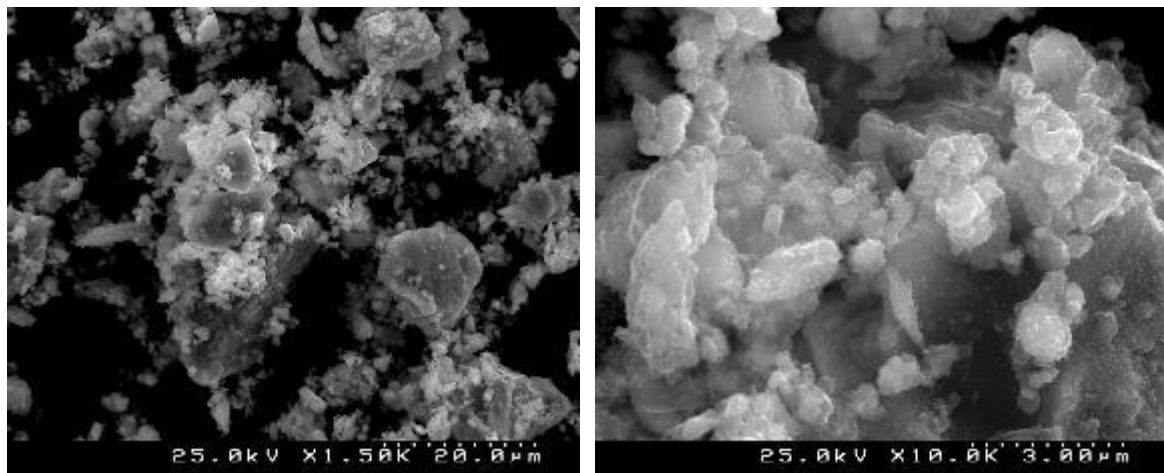


Figura 32 - Micrografias obtidas por MEV das lamas de galvanização calcinadas a 1165 °C.

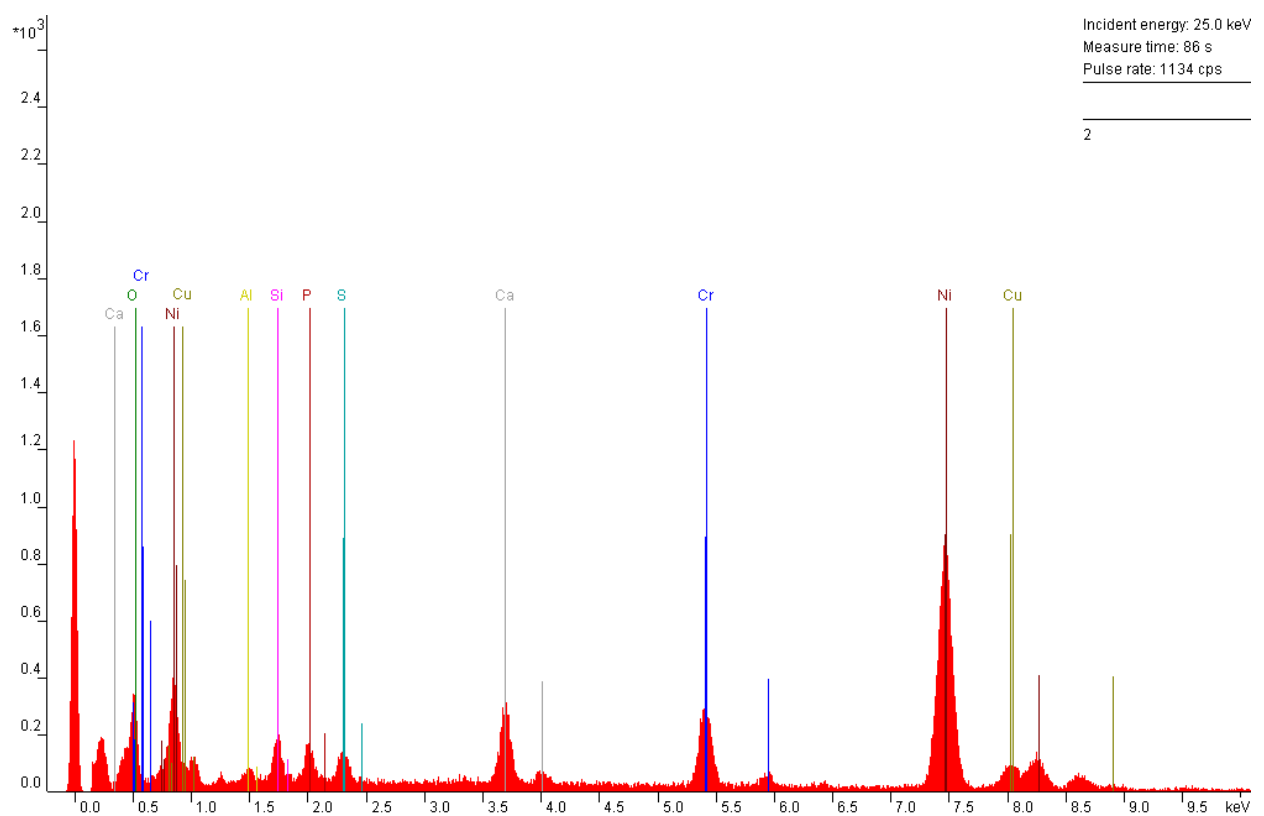


Figura 33 - Espectro de EDX das lamas de galvanização calcinadas a 1165 °C.

O espectro de EDX das lamas de galvanização (Figura 33) revela a presença de vários elementos químicos nomeadamente: cálcio, níquel, crómio, silício, alumínio, cobre, fósforo, enxofre.

4.2. Caracterização da pasta

4.2.1. Distribuição granulométrica

Na Tabela 17 apresentam-se os valores dos parâmetros D10, D50 e D90 obtidos, a partir das curvas da distribuição granulométrica das formulações desenvolvidas.

Tabela 17 - Valores de D10, D50 e D90 obtidos a partir das curvas da distribuição granulométrica das formulações desenvolvidas.

Formulação	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)
PB	2,49	11,1	45,2
PB2LG₁₁₆₅	2,50	10,8	43,6
PB3LG₁₁₆₅2LA₁₁₆₅	2,54	11,5	43,7
PB5LG₁₁₆₅	2,52	10,5	40,7
PB5CC	2,54	11,1	44,1
PB5CC5LG₁₁₆₅	2,51	12,1	43,3
PB5CC5LG₁₁₆₅5S	2,55	11,5	44,3
PB10CC5LG₁₁₆₅	2,53	10,6	39,7
PB10CC5LG₁₁₆₅5LA₁₁₆₅	2,53	11,2	42,3

A distribuição granulométrica é semelhante para todas as formulações. O diâmetro médio das partículas varia entre 10,5 e 12,1 µm. A pasta usada na Grestel apresenta um diâmetro médio de 12 µm; 10 % das partículas apresentam diâmetro de 2,8 µm e 90 % das partículas exibem diâmetro de 45 µm. Desta forma é possível concluir que todas as formulações desenvolvidas apresentam distribuição granulométrica aproximada à da pasta usada na Grestel.

4.2.2. Coeficiente de plasticidade de Pfefferkorn

Na Tabela 18 apresentam-se os valores percentuais da humidade e da deformação conjuntamente com o coeficiente de plasticidade de Pfefferkorn das pastas formuladas. A percentagem de humidade das pastas varia entre 18,5 e 21 %, próxima do valor médio exibido pela pasta plástica usada na Grestel que é 19 %. A percentagem de deformação das pastas desenvolvidas varia entre 33 e 50 %. Estes valores são no geral superiores aos observados na pasta da Grestel. (33-35 %). O coeficiente de plasticidade de Pfefferkorn varia entre 20 e 22,5, não estando muito afastado do valor determinado para a pasta plástica usada na Grestel, que varia entre 21 e 22,5.

O coeficiente de plasticidade de Pfefferkorn está relacionado com a percentagem de humidade a partir da qual a pasta apresenta uma deformação de 30% da altura inicial. Assim é possível concluir que a incorporação de subprodutos e resíduos reduz a percentagem de humidade necessária para que a ocorra a mesma deformação.

Tabela 18 - Valores de % de humidade, % deformação e coeficiente de plasticidade de Pfefferkorn determinados nas pastas formuladas.

Formulação	% Humidade	% Deformação	Coeficiente de plasticidade de Pfefferkorn
PB	18,5	34	22
PB2LG₁₁₆₅	21	50	21,9
PB3LG₁₁₆₅2LA₁₁₆₅	19	39	22,1
PB5LG₁₁₆₅	18,5	42	20
PB5CC	19	36	22,1
PB5CC5LG₁₁₆₅	18	36	21
PB5CC5LG₁₁₆₅5S	19	33	22
PB10CC5LG₁₁₆₅	20	37	22,5
PB10CC5LG₁₁₆₅5LA₁₁₆₅	20	40	22

Na preparação das pastas, observou-se que estas apresentavam dificuldade em desidratar no molde de gesso. Este facto pode ser justificado pela presença de floculantes usados no tratamento das águas da ETARI, bem como pela reduzida granulometria das lamas de galvanização e anodização.

Como se pode observar, variações de cerca de 1% no teor de humidade alteram significativamente o comportamento plástico. A formulação PB2LG₁₁₆₅ com percentagem de humidade de 21 % apresenta uma deformação de 50 %. A formulação PB5CC5LG₁₁₆₅5S foi desenvolvida com o intuito de reduzir a plasticidade da pasta. A adição de 5% de sílica, que se esperava ter um comportamento “antiplástico”, permitiu cumprir o objetivo.

4.2.3. Retração verde-seco e seco-cozido

Na Tabela 19 apresentam-se os valores obtidos para a retração verde-seco e seco-cozido dos provetes conformados a partir das formulações desenvolvidas. Os provetes foram cozidos em dois ciclos de cozedura distintos: temperatura de anel de 1095 e 1165 °C.

Tabela 19 - Valores da retração verde-seco e seco-cozido dos provetes cozidos a 1095 e 1165 °C.

Formulação	Retração verde-seco (%)	Retração seco-cozido (%)	
		Temperatura	
		1095 °C	1165 °C
PB	4,66 ± 0,31	6,20 ± 0,55	7,09 ± 0,49
PB2LG₁₁₆₅	3,82 ± 0,30	6,52 ± 0,46	7,65 ± 0,37
PB3LG₁₁₆₅2LA₁₁₆₅	4,48 ± 0,66	6,89 ± 0,36	8,45 ± 0,73
PB5LG₁₁₆₅	4,45 ± 0,64	6,95 ± 0,58	7,51 ± 0,69
PB5CC	4,20 ± 0,21	6,01 ± 0,72	7,52 ± 0,23
PB5CC5LG₁₁₆₅	4,22 ± 0,44	6,48 ± 0,53	6,71 ± 0,59
PB5CC5LG₁₁₆₅5S	4,67 ± 0,72	5,96 ± 0,70	8,04 ± 0,93
PB10CC5LG₁₁₆₅	4,43 ± 0,37	7,31 ± 0,49	7,64 ± 0,37
PB10CC5LG₁₁₆₅5LA₁₁₆₅	5,01 ± 0,93	7,16 ± 0,86	8,47 ± 0,79

Da análise dos resultados obtidos para a retração verde-seco destacam-se os provetes conformados a partir das formulações: PB5CC5LG₁₁₆₅5S e PB10CC5LG₁₁₆₅5LA₁₁₆₅, que exibem cerca de 5% de retração. Esperava-se que os provetes desenvolvidos a partir da formulação PB10CC5LG₁₁₆₅5LA₁₁₆₅, apresentassem um valor de retração inferior, dada a percentagem de caco incorporada. A formulação PB2LG₁₁₆₅, com incorporação

de apenas 2 % de LG é a que apresenta menor percentagem de retração. A retração verde-seco da pasta de produção da Grestel varia entre 3 e 4 %, desta forma, não se verifica uma influência acentuada da adição de subprodutos e resíduos à pasta.

Verifica-se, tal como esperado, que os provetes cozidos à temperatura superior sofrem maior retração resultante do aumento da densificação. Em geral os valores tendem a ser superiores ao da pasta padrão, como resultado do carácter fundente de alguns subprodutos e resíduos.

A retração seco-cozido da pasta da Grestel varia entre 6 e 7 % e apenas os resultados obtidos da cozedura a temperatura inferior se enquadram neste intervalo de variação.

4.2.4. Perda ao rubro

Na Tabela 20 apresentam-se os resultados da perda de massa dos provetes conformados a partir das diferentes formulações e sujeitos a dois ciclos de cozedura distintos (1095 e 1165 °C). Da análise destes resultados não é possível aferir nem a influência da temperatura de cozedura nem da adição de resíduos uma vez que os valores de percentagem de perda ao rubro são muito semelhantes. A decomposição da pasta fica completa até 1095 °C, desta forma não há diferenças relevantes a 1165 °C. Para a temperatura inferior verificam-se variações entre 5,95 e 6,71 %. No caso da temperatura de cozedura mais elevada observam-se variações entre 5,86 e 6,74 %.

Tabela 20 - Perda ao rubro dos provetes conformados a partir das formulações desenvolvidas e cozidos à temperatura de anel de 1095 e 1165 °C.

Formulação	Perda ao rubro (%)	
	Temperatura	
	1095 °C	1165 °C
PB	5,95 ± 0,20	5,86 ± 0,54
PB2LG₁₁₆₅	6,10 ± 0,25	6,24 ± 0,31
PB3LG₁₁₆₅2LA₁₁₆₅	6,71 ± 0,92	6,61 ± 0,07
PB5LG₁₁₆₅	6,53 ± 0,29	6,39 ± 0,05
PB5CC	6,15 ± 0,22	6,74 ± 0,77
PB5CC5LG₁₁₆₅	5,96 ± 0,30	6,15 ± 0,14
PB5CC5LG₁₁₆₅5S	5,63 ± 0,06	5,92 ± 0,17
PB10CC5LG₁₁₆₅	5,95 ± 0,37	6,68 ± 0,16
PB10CC5LG₁₁₆₅5LA₁₁₆₅	6,29 ± 0,21	6,17 ± 0,94

A pasta da Grestel apresenta valores médios de perda ao rubro que variam entre os 6 e 7 %. Os resultados obtidos para todas as formulações estão incluídos neste intervalo de variação.

4.2.5. Absorção de água

A Tabela 21 apresenta os valores de absorção de água de provetes após cozedura a 1095 e 1165 °C.

Tabela 21 - Resultados de absorção de água dos provetes conformados a partir das diferentes formulações.

Formulação	Absorção de água (%)	
	Temperatura	
	1095°C	1165°C
PB	3,81 ± 0,18	0,36 ± 0,12
PB2LG₁₁₆₅	2,42 ± 0,20	0,06 ± 0,08
PB3LG₁₁₆₅2LA₁₁₆₅	3,43 ± 0,26	0,07 ± 0,15
PB5LG₁₁₆₅	2,61 ± 0,33	0,08 ± 0,09
PB5CC	3,31 ± 0,15	0,33 ± 0,15
PB5CC5LG₁₁₆₅	2,46 ± 0,35	0,10 ± 0,11
PB5CC5LG₁₁₆₅5S	2,39 ± 0,12	0,08 ± 0,05
PB10CC5LG₁₁₆₅	2,43 ± 0,18	0,14 ± 0,11
PB10CC5LG₁₁₆₅5LA₁₁₆₅	3,66 ± 0,19	0,08 ± 0,05

Os produtos cozidos à temperatura de anel de 1165 °C apresentam uma percentagem de absorção de água muito reduzida (próxima de 0%). Este facto deve-se à sua elevada densificação resultante da formação de fase líquida incrementada pela adição de resíduos e subprodutos com um teor considerável de elementos fundentes.

As formulações PB e PB5CC incorporam apenas subprodutos da Grestel e exibem valores de absorção de água superiores, 0,36 % e 0,33% respetivamente, em comparação com as restantes formulações. Desta forma conclui-se que a incorporação das lamas da ETARI e do pó de despoeiramento, assim como a adição das lamas de anodização e galvanização favorecem a maturação do produto. Este facto é concordante com o aumento de retração observado.

Comparando os resultados obtidos para as formulações PB5CC5LG₁₁₆₅ e PB10CC5LG₁₁₆₅ verifica-se que a adição de caco causa, como era previsível, um ligeiro aumento da percentagem de absorção de água, dado o carácter inerte deste.

Os produtos cozidos à temperatura de anel inferior revelam valores de absorção de água que variam entre os 2,3-3,8 %. Estes valores são muito próximos aos obtidos na pasta de produção da Grestel que variam entre 2-3 %.

4.2.6. Resistência mecânica

Na Tabela 22 apresentam-se os resultados do módulo de rotura em cru e cozido em dois ciclos de temperatura ($T_{\text{máx}}=1095^{\circ}\text{C}$ e 1165°C) dos provetes conformados a partir de diferentes formulações.

Tabela 22 - Resistência mecânica em cru e cozido dos provetes conformados a partir das diferentes formulações.

Formulação	Módulo rotura cru (kgf/cm ²)	Módulo de rotura cozido (kgf/cm ²)	
		Temperatura	
		1095°C	1165°C
PB	37 ± 2,82	500 ± 110	522 ± 85
PB2LG₁₁₆₅	38 ± 1,78	501 ± 120	800 ± 117
PB3LG₁₁₆₅2LA₁₁₆₅	30 ± 1,63	494 ± 77	715 ± 105
PB5LG₁₁₆₅	36 ± 2,63	638 ± 131	752 ± 108
PB5CC	32 ± 2,79	600 ± 114	646 ± 114
PB5CC5LG₁₁₆₅	36 ± 2,10	717 ± 134	923 ± 172
PB5CC5LG₁₁₆₅5S	36 ± 2,84	658 ± 123	904 ± 190
PB10CC5LG₁₁₆₅	35 ± 3,37	653 ± 169	907 ± 166
PB10CC5LG₁₁₆₅5LA₁₁₆₅	26 ± 2,36	692 ± 180	997 ± 150

Analisando o efeito da presença e quantidade dos subprodutos e resíduos no comportamento mecânico dos provetes secos e cozidos, verifica-se que o módulo de rotura em seco apresenta pouca variabilidade. A pasta de produção da Grestel apresenta um módulo de rotura em cru entre 30-50 kgf/cm², apenas a formulação

PB10CC5LG₁₁₆₅5LA₁₁₆₅, apresenta um módulo de rotura inferior (26 kgf/cm²) ao intervalo de variação.

A resistência mecânica dos provetes cozidos a ambas as temperaturas (1095 e 1165 °C) aumenta com a adição de subprodutos e resíduos. Destacando-se o aumento do módulo de rotura nas formulações que incorporam 5 % de lamelas de galvanização.

A resistência mecânica dos provetes cozidos a temperatura superior (1165 °C), aumenta em relação aos provetes cozidos a temperatura inferior (1095 °C). Este resultado traduz o incremento da quantidade de fase líquida durante a cozedura, resultante da adição de resíduos de carácter fundente e o conseqüente decréscimo de porosidade. Este resultado está de acordo com os valores obtidos para a retração seco-cozido (Tabela 19) e percentagem de absorção de água (Tabela 21). O módulo de rotura da pasta da Grestel cozida varia entre 500 e 600 kgf/cm², com base nestes valores verifica-se que apenas os provetes cozidos a 1095 °C estão dentro do intervalo de variação verificado na pasta de produção da Grestel. A incorporação de resíduos, perspectiva uma diminuição da temperatura da pasta.

4.2.7. Dilatometria

A Figura 34 mostra as curvas dilatométricas das formulações PB5CC; PB5CC5LG₁₁₆₅; PB5CC5LG₁₁₆₅5S; PB10CC5LG₁₁₆₅; PB10CC5LG₁₁₆₅5LA₁₁₆₅, em cru. Considerou-se analisar apenas o comportamento dilatométrico destas formulações, uma vez que são as que incorporam maior percentagem de resíduos.

Em todas as curvas dilatométricas verifica-se uma dilatação até cerca de 600 °C; aproximadamente a esta temperatura ocorre a transformação de quartzo- α para quartzo- β . Aos 900°C inicia-se a densificação. Como se pode constatar o comportamento é semelhante para todas as formulações desenvolvidas, não se verificando alterações acentuadas pela adição de resíduos. Verifica-se que a adição de LG promove o aumento de fusibilidade, tendo como consequência a antecipação da retração.

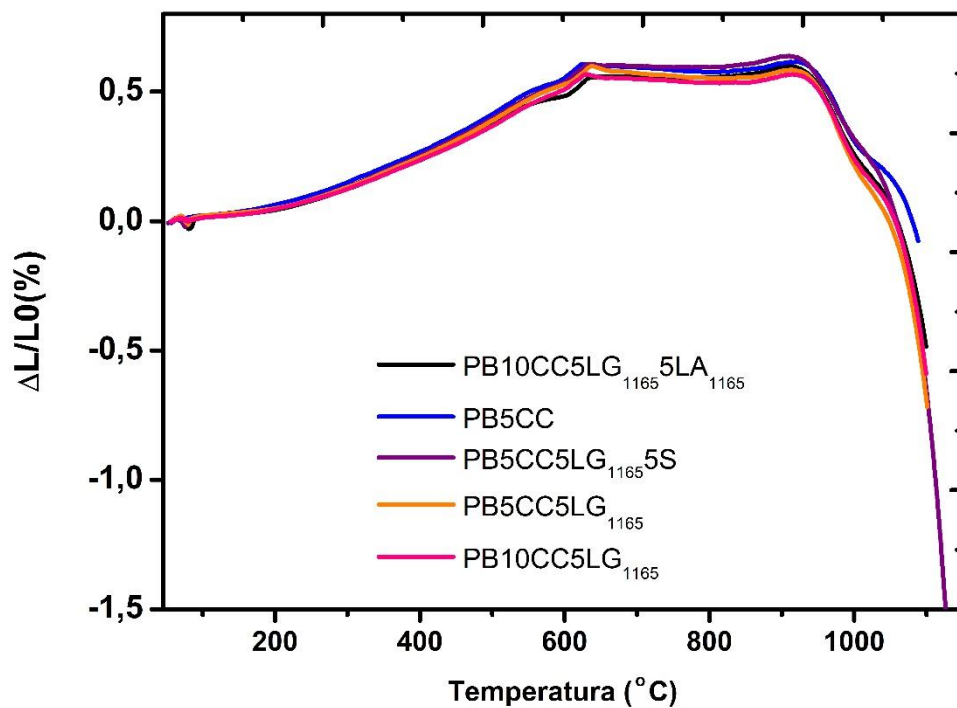


Figura 34 - Curva dilatométrica dos provetes formulados a partir de: PB5CC; PB5CC5LG₁₁₆₅; PB5CC5LG₁₁₆₅5S; PB10CC5LG₁₁₆₅; PB10CC5LG₁₁₆₅5LA₁₁₆₅ em cru.

A Figura 35 mostra a curva dilatométrica dos provetes obtidos a partir das formulações: PB5CC; PB5CC5LG₁₁₆₅; PB5CC5LG₁₁₆₅5S; PB10CC5LG₁₁₆₅; PB10CC5LG₁₁₆₅5LA₁₁₆₅ cozidos a 1095 °C. Considerou-se analisar apenas o comportamento dilatométrico destas formulações, uma vez que são as que incorporam maior percentagem de resíduos.

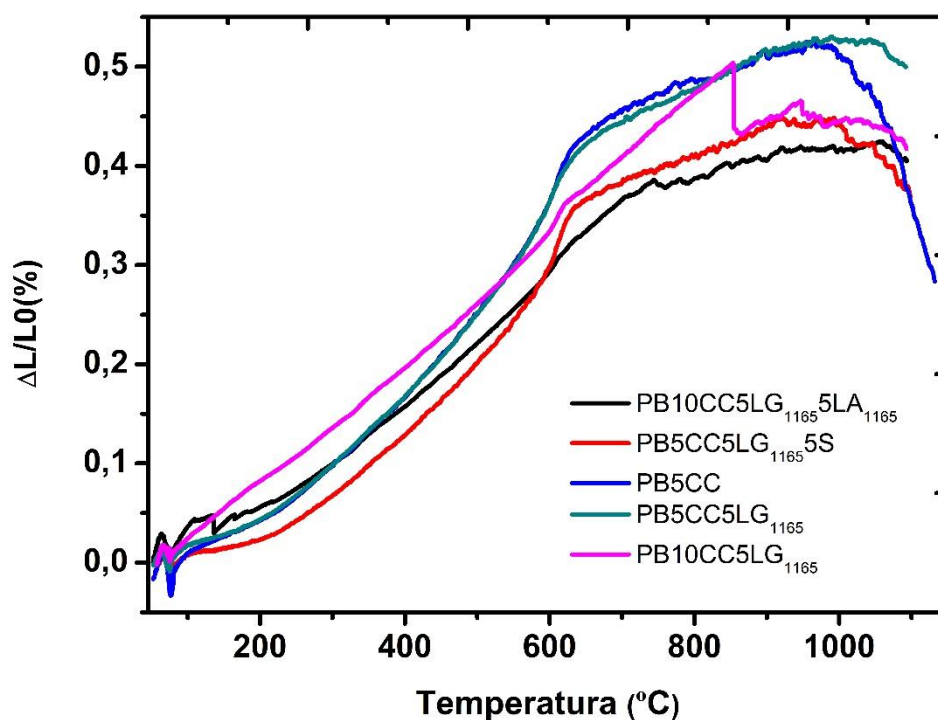


Figura 35 - Curva dilatométrica dos provetes formulados a partir de: PB5CC; PB5CC5LG₁₁₆₅; PB5CC5LG₁₁₆₅5S; PB10CC5LG₁₁₆₅; PB10CC5LG₁₁₆₅5LA₁₁₆₅ cozidos a 1095 °C.

A Tabela 23 mostra os coeficientes de expansão térmica (α) das formulações: PB; PB5CC; PB5CC5LG₁₁₆₅; PB5CC5LG₁₁₆₅5S; PB10CC5LG₁₁₆₅ e PB10CC5LG₁₁₆₅5LA₁₁₆₅, determinados a partir das curvas dilatométricas presentes na Figura 35. Com exceção da PB que foi determinada no dilatômetro da empresa.

Tabela 23 - Coeficientes de expansão térmica entre 200 e 400 °C.

Formulação	α (K ⁻¹)
PB	52,5E-07
PB5CC	52,6E-07
PB5CC5LG ₁₁₆₅	62,2E-07
PB5CC5LG ₁₁₆₅ 5S	62,2E-07
PB10CC5LG ₁₁₆₅	56,8E-07
PB10CC5LG ₁₁₆₅ 5LA ₁₁₆₅	50,7E-07

Da análise dos resultados destaca-se a formulação PB10CC5LG₁₁₆₅5LA₁₁₆₅ com um coeficiente de expansão térmica mais baixo ($\alpha=50,7E-07 \text{ K}^{-1}$). Em comparação com a formulações PB5CC5LG₁₁₆₅ e PB10CC5LG₁₁₆₅, revela-se a influência das lamas de anodização na diminuição do valor de α . Era expectável que a formulação PB5CC5LG₁₁₆₅5S apresentasse um coeficiente de expansão térmica superior, resultante da adição de SiO₂ à composição. No entanto, a formulação PB5CC5LG₁₁₆₅, que conta com a adição de apenas 5% caco e 5% LG, apresenta o mesmo valor. Os coeficientes de expansão térmica das formulações PB e PB5CC são próximos e permitem concluir que a adição de resíduos, nomeadamente de LG, favorece o aumento do valor de α .

4.2.8. Coordenadas de cor (L*a*b)

Na Figura 36 mostram-se os provetes conformados a partir das formulações desenvolvidas. Na imagem a) estão patentes provetes cozidos a 1095 °C, e na imagem b) provetes cozidos a 1165 °C, ambos estão ordenados por ordem crescente de resíduos adicionados (% em massa).

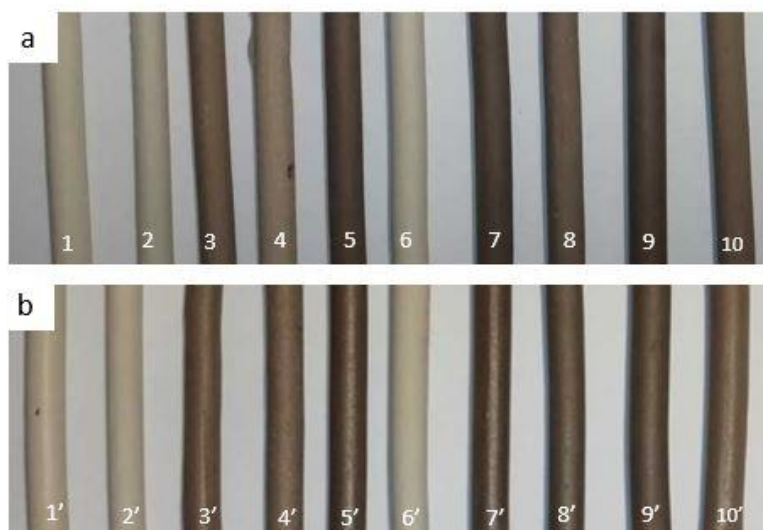


Figura 36 - Provetes ordenados por ordem crescente (% em massa) de resíduos adicionados: a) cozidos a 1095 °C; b) cozidos a 1165°C.

Na Tabela 24 apresentam-se as coordenadas de cor dos provetes apresentados na Figura 36.

Tabela 24 - Coordenadas de cor dos provetes.

T=1095 °C										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Coordenadas de cor	PG	PB	PB2LG₁₁₆₅	PB3LG₁₁₆₅2LA₁₁₆₅	PB5LG₁₁₆₅	PB5CC	PB5CC5LG₁₁₆₅	PB5CC5LG₁₁₆₅5S	PB10CC5LG₁₁₆₅	PB10CC5LG₁₁₆₅5LA₁₁₆₅
L*	72,02	70,18	48,65	57,96	42,05	71,21	40,52	46,15	41,43	46,97
a*	-0,28	0,18	2,97	2,14	3,5	0,18	3,52	3,29	3,71	3,93
b*	12,52	11,86	13,5	14,69	11,76	12,97	11,01	12,98	11,13	14,01
T=1165 °C										
	1'	2'	3'	4'	5'	6'	7'	8'	9'	10'
Coordenadas de cor	PG	PB	PB2LG₁₁₆₅	PB3LG₁₁₆₅2LA₁₁₆₅	PB5LG₁₁₆₅	PB5CC	PB5CC5LG₁₁₆₅	PB5CC5LG₁₁₆₅5S	PB10CC5LG₁₁₆₅	PB10CC5LG₁₁₆₅5LA₁₁₆₅
L*	70,62	67,83	45,65	46,53	39,89	69,55	38,75	40,58	39,52	44,49
a*	-0,38	0,06	3,28	2,77	3,18	-0,08	3,49	3,73	2,99	3,41
b*	12,4	11,57	12,69	12,63	10,8	12,21	11,34	11,13	10,66	12,37

Analisando a Figura 36 e a Tabela 24, observa-se uma diminuição do valor da coordenada L^* , ou seja, o material fica mais “escuro”, com o aumento da temperatura de cozedura. Os valores da coordenada a^* aumentam com o incremento da quantidade de LG adicionado, enquanto que os valores da coordenada b^* são praticamente invariáveis. A pasta formulada apenas com a incorporação de subprodutos da Grestel possui valores das coordenadas $L^*a^*b^*$ próximos ao da pasta usada na empresa. Verifica-se a diminuição da luminosidade (menor valor de L'), com o aumento da percentagem de LG adicionada (PB2LG₁₁₆₅ e PB5LG₁₁₆₅) traduzindo maior poder corante e cumprindo o objetivo deste trabalho. A adição de LA e de caco cozido aumenta a luminosidade, contrariando o efeito pretendido. Desta observação conclui-se que a formulação PB5CC5LG₁₁₆₅, apresenta a cor mais escura (menor valor de L^*).

4.3. Caracterização do produto final

De forma a caracterizar o produto final conformaram-se peças (pratos e canecas) recorrendo a três processos de conformação diferentes: prensagem, conformação roller e enchimento de barbotina. Praticaram-se as condições normalmente usadas na empresa.

Na Figura 37 apresentam-se fotografias de peças (não vidradas) conformadas por enchimento de barbotina a partir de diferentes formulações e cozidas a 1165 °C. Nestas imagens é bem notória a influência da adição de resíduos na cor da pasta após cozedura. A peça da Figura 37a foi conformada a partir da PB, apresentando uma cor branca, semelhante à do grés produzido na empresa. A Figura 37b mostra uma peça conformada a partir da formulação PB2LG₁₁₆₅ mostrando claramente a influência da adição de 2 % em massa de LG. As coordenadas de cor destas duas amostras são, respetivamente; 70,62/-0,38/12,4 e 45,65/3,28/12,69, ou seja, o L^* exibe uma diminuição de cerca de 35%, o a^* passa de ligeiramente negativo para 3,28 e o b^* mantém-se sensivelmente constante. Na Figura 37c está patente uma peça conformada a partir da formulação PB3LG₁₁₆₅2LA₁₁₆₅ ou seja, com a incorporação simultânea de 3% de LG e 2% de LA. Observa-se que esta pasta possui uma cor mais clara do que a anterior. A Figura 37d mostra uma peça conformada a partir da formulação PB5LG₁₁₆₅, confirmando o escurecimento da pasta provocado pela adição de LG, o qual é, obviamente, tanto maior quanto mais elevada for a percentagem de LG adicionada à pasta. Estes resultados são confirmados pelos resultados referidos na tabela anterior.



Figura 37 - Peças conformadas por enchimento de barbotina e cozidas a 1165 °C. a) Formulação PB; b) formulação PB2LG₁₁₆₅; c) formulação PB3LG₁₁₆₅2LA₁₁₆₅ e d) formulação PB5LG₁₁₆₅.

Na Figura 38 mostram-se imagens de pratos da formulação PB3LG₁₁₆₅2LA₁₁₆₅ por prensagem plástica: à esquerda (a) visualiza-se o material seco e à direita (b) o produto vidrado e cozido. Estas imagens mostram que o prato não exibe defeitos, tanto antes como após cozedura.

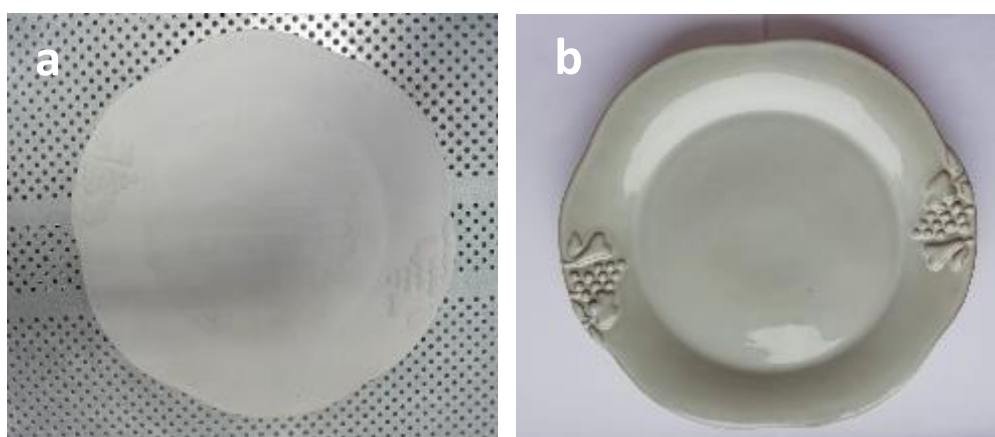


Figura 38 - Pratos conformados por prensagem a partir da formulação PB3LG₁₁₆₅2LA₁₁₆₅ a) prato seco b) prato vidrado e cozido a 1165 °C.

A Figura 39 mostra duas chávenas conformadas por enchimento de barbotina a partir da formulação PB10CC5LG₁₁₆₅5LA₁₁₆₅, que é a que incorpora maior quantidade de subprodutos e resíduos. As peças foram cozidas de acordo com os ciclos antes indicados, sendo considerável a diferença entre si. A peça cozida a 1165 °C apresenta uma coloração bastante mais escura e com relevos superficiais, sugerindo sobrecozedura. Por isso a temperatura máxima de cozedura recomendável é 1095 °C.



Figura 39 - Peças conformadas a partir da formulação PB10CC5LG₁₁₆₅5LA₁₁₆₅ cozidas a) 1095 °C e b) 1165 °C.

4.3.1. Avaliação da toxicidade da pasta

Na Tabela 25 apresentam-se os valores limite das concentrações de chumbo e cádmio lixiviados de produtos de louça utilitária que definem a ausência de toxicidade humana no contacto dos alimentos com a louça. Existem limites para pratos e canecas, resultantes do facto destes possuírem diferentes áreas de contacto.

Tabela 25 - Valores máximos da concentração de Pb e Cd que definem a toxicidade dos produtos, removidos por lixiviação de acordo com a norma ASTM C738.

Classificação	Limites (µg/L)	
	Pb	Cd
Pratos	100	188
canecas	100	49

Atualmente não existem normas que estipulem os limites de libertação de outros metais pesados considerados perigosos, nomeadamente o crómio e o níquel. A Tabela 26 mostra as concentrações das espécies metálicas lixiviadas após contacto com as duas canecas obtidas a partir da formulação PB10CC5LG₁₁₆₅5LA₁₁₆₅, vidradas e cozidas a

diferentes temperaturas. Foi também testado um prato com a mesma formulação sem vidrado e um prato conformado com pasta da Grestel com vidrado branco

Tabela 26 - Concentrações dos elementos: Cr, Ni, Cd e Pb determinadas por ICP a partir da solução de lixiviação.

Amostras	Cr (µg/L)	Ni (µg/L)	Cd (µg/L)	Pb (µg/L)
Caneca (1165 °C)	< 2	< 2	< 0,1	48
Caneca (1095 °C)	< 2	3	0,12	118
Prato não vidrado (1165°C)	< 2	54	0,56	250
Prato Grestel	< 2	< 2	< 0,1	61

A concentração de Cr é inferior a 2 µg/L em todas as amostras. A quantidade de Ni removido é diminuta (< 3 µg/L) em todas as amostras com exceção do prato não vidrado. Todas as amostras apresentam concentrações de Cd dentro dos limites de não toxicidade. Já a concentração do Pb encontra-se acima do limite no caso da caneca cozida a 1095 °C e do prato não vidrado. Os teores dos elementos perigosos determinados no prato da Grestel são inferiores aos limites admitidos para esta tipologia de produtos. Estes resultados permitem verificar a influência da temperatura de cozedura na diminuição da libertação dos metais perigosos, o mesmo acontecendo com o revestimento com o vidrado, que funciona como camada protetora.

4.3.2. Resistência ao impacto no bordo

Os pratos conformados foram sujeitos ao teste de impacto no bordo para determinar a sua resistência e desta forma averiguar a utilidade do produto. Foi testado apenas um prato conformado a partir da formulação PB5CC5LG₁₁₆₅. A energia de impacto determinada foi: 0,16 Joules e este valor cumpre os requisitos de um produto de grés.

4.3.3. Resistência ao choque térmico

Para avaliar a resistência ao choque térmico, foram também selecionadas peças conformadas a partir da formulação PB5CC5LG₁₁₆₅, cozidas de acordo com os dois ciclos anteriormente referidos. Todas as peças resistem a choque térmico até variações superiores a 200 °C.

4.4. Caracterização do engobe

Na Figura 40 mostram-se as placas com o engobe 1 e 2 após 15 dias de utilização. Em média as placas refratárias dos fornos da empresa são substituídas ao fim de 30 dias de utilização. Os engobes desenvolvidos com a incorporação de LA apresentaram desempenho favorável durante os 15 dias de utilização. Verificou-se aderência dos mesmos à placa, sem que as peças tenham colado. As marcas de desgaste e de restos de vidrado são menos evidentes na placa 2, em virtude da superior quantidade de LA adicionada. A incorporação de LA em substituição da alumina e da zircónia assegurou a qualidade do engobe, confirmando o potencial deste resíduo numa aplicação de superior valor acrescentado.

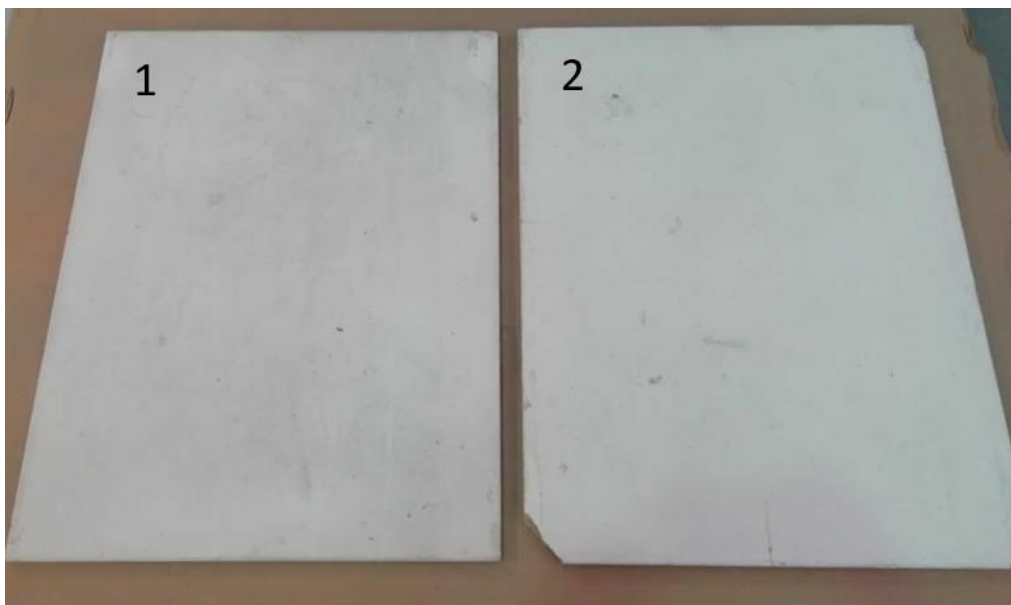


Figura 40 - Placas refratárias após 15 dias de utilização.

5. Conclusão e trabalhos futuros

Os vários subprodutos gerados ao longo do processo de fabrico da Grestel são, na sua maioria, considerados inertes ou não perigosos. Os resultados indicam que a sua incorporação no próprio processo de fabrico não altera significativamente as propriedades dos produtos obtidos. A incorporação de subprodutos e resíduos na pasta de grés é um processo viável, se forem respeitados níveis de adição e se a temperatura de cozedura for ajustada, neste caso diminuída. Tendo em conta a formulação desenvolvida com a incorporação de subprodutos da Grestel, conclui-se que para escoar as aparas de pasta, o caco cru e o caco cru vidrado gerados na Grestel é apenas necessário produzir cerca de 3.000 ton de pasta/ano. Enquanto para escoar o pó de despoeiramento e as lamelas de ETARI é necessário fabricar, respetivamente, 10.000 e 20.000 ton de pasta/ano. A incorporação destes subprodutos, além das vantagens ambientais, permite uma significativa redução do custo das matérias-primas da pasta (cerca de 60 %).

A adição de LG e LA na pasta só é viável após a sua calcinação. No entanto a sua adição não origina variações relevantes nos valores de retração, mas aumenta ligeiramente a perda ao rubro; a resistência mecânica à flexão dos produtos cozidos aumenta (de 552 para 997 kgf/cm²) e diminui a percentagem de absorção de água (de 0,36 para 0,08%) em consequência da elevada fusibilidade das lamelas de galvanização, ricas em elementos metálicos. O coeficiente de expansão térmica aumenta com a adição de 5% (em massa) de LG (de 52,5 E-07 para 62,2E-07 K⁻¹). No entanto diminui quando se inclui 10 % (em massa) de caco cozido e 5 % (em massa) de LA (50,7E-07 K⁻¹). A incorporação de 5% (em massa) de LG origina as alterações cromáticas pretendidas, mesmo em formulações contendo caco cozido e sílica. As características do produto são otimizadas com a diminuição da temperatura de cozedura, aproximando-se das dos produtos comuns da Grestel. A potencial economia energética na cozedura merece realce, embora aumentem os riscos de toxicidade dos produtos. Os ensaios de lixiviação revelaram que apenas as peças cozidas à temperatura de 1165 °C cumprem os limites admissíveis de libertação de chumbo. As concentrações de Ni e Cr são muito reduzidas e as de Cd são inferiores ao limite de toxicidade. As peças cozidas a 1165 °C revelaram resistência ao impacto no bordo compatível com as exigências (superior a 0,16 Joules). As peças suportam variações térmicas bruscas superiores a 200 °C.

Para além da incorporação na pasta a LA pode ser utilizada no engobe para as placas refratárias usadas como suporte das peças a cozer. A substituição da alumina comercial e de parte da zircónia por LA não comprometeu o desempenho nem a qualidade do engobe durante os 15 dias de utilização.

Este estágio revelou ser viável uma relação de simbiose industrial (entre Grestel, a Grohe e a Extrusal) que contribui para o desenvolvimento da economia circular e permite obter produtos (pasta e engobe) com uma muito elevada percentagem de subprodutos e resíduos (≥ 83 % em massa na pasta e 37,5 % em massa no engobe) e com as características estéticas e técnicas pretendidas.

Como trabalho futuro e de continuidade a este estudo são considerados relevantes os seguintes aspetos:

- Ajuste do ciclo de cozedura à pasta desenvolvida, no sentido de otimizar as propriedades dos produtos sem riscos de toxicidade.
- Estudar a viabilidade da incorporação de percentagens mais elevadas do pó de despoeiramento e das lamas da ETARI, ajustando a composição e o ciclo de cozedura.
- Ensaio de linha em maior escala, de forma a compreender os efeitos da variação composicional de cada um dos lotes de subprodutos e resíduos.
- Tentar calcinar as lamas de anodização e galvanização a temperaturas inferiores (ex. 900 °C), para diminuir os impactes no pré-tratamento dos resíduos e contribuir para viabilizar a sua reciclagem.
- Testar a incorporação de lamas de galvanização em formulações de vidrados, produtos intermédios de superior valor acrescentado.

6. Bibliografia

- [1] P.F. Fernandes, A.P.N. Oliveira, D. Hotza “Reciclagem do Lodo da Estação de Tratamento de Efluentes de uma Indústria de Revestimentos Cerâmicos. Parte 1: Ensaio Laboratoriais” *Cerâmica Industrial*, 8 (2) novembro, pp. 26-34 (2003).
- [2] E. Monfort, J.E. Enrique “Economia Energética e Vantagens Meio ambientais da Reutilização de Resíduos”, *Cerâmica Industrial*, 01 (04/05) agosto/dezembro, pp. 14-20 (1996).
- [3] Associação Empresarial de Portugal, Manual de Produção + Limpa da Indústria Cerâmica, dezembro (2011).
- [4] Almeida, Marisa, Dias B. António, Francisco Vitor, Amado Anabela. Contributos da Indústria cerâmica para a economia circular. *Kerâmica* n.º 245, pp. 8-10 (2017).
- [5] www.eco.pt, consultado em Setembro de 2018.
- [6] Reference Document on Best Available Techniques in the Ceramic Manufacturing Industry, European Commission, agosto (2007).
- [7] S.J.P. Bastos, Bicozedura BioAmigável – Estudo Físico-Químico de Resíduos Industriais, Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro (2008).
- [8] E. Álvarez Ayuso, “Approaches for the treatment of waste streams of the aluminium anodising industry”, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 164, 409-414 (2009).
- [9] M.J. Ribeiro, J.A. Labrincha, “Properties of sintered mullite and cordierite pressed bodies manufactured using Al-rich anodising sludge”, *Ceram. Int.*, 34, 593-597 (2008).
- [10] www.apambiente.pt, consultado em setembro de 2018
- [11] J.E. Silva, “Valorização de lamas galvânicas por via hidrometalúrgica”, Tese de doutoramento em Engenharia Mecânica/Metalurgia, Universidade do Minho, Guimarães (2006).
- [12] J.M. Magalhães, J.E. Silva, F.P. Castro, J.A. Labrincha, “Role of the mixing procedure and composition of galvanic sludges on the inertization process in clay-based ceramics”, *J. Hazard. Mater.*, 106 [2-3], 169-176 (2004).
- [13] W. Hajjaji, M.P. Seabra, G. Costa, M.J. Ribeiro, C. Zanelli, M. Dondi, J.A. Labrincha, "An overview of using solid wastes for pigment industry", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32 [4] 753-764 (2012).
- [14] F.R. Pereira, “Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral: composições cerâmicas e cimentíceas”, Tese de doutoramento em Engenharia de Materiais, Universidade de Aveiro (2006).

- [15] M.G. Costa, M.J. Ribeiro, J.A. Labrincha “Reutilização in situ das Lamas Residuais de uma Indústria Cerâmica”, *Cerâmica Industrial*, 7 (5) Setembro/Outubro, pp. 44-50 (2002).
- [16] M. Albuquerque, J.M. Flores, J.A. Labrincha, “Reuse of sludge generated in the wastewater plant of glaze applying processes by direct incorporation in engobe formulations”, *Ind. Ceram.*, 22 [2] 87-92 (2002).
- [17] M.G. Costa, “Valorização de resíduos industriais na formulação de produtos e pigmentos cerâmicos: Processamento e desenvolvimento de cor”, Tese de doutoramento em Engenharia de Materiais, Universidade de Aveiro (2009).
- [18] F. Andreola, L. Barbieri, I. Lancellotti, C. Leonelli, T. Manfredini.” Recycling of industrial wastes in ceramic manufacturing: State of art and glass case studies”, *Ceram. Int.* 42, 13333–13338 (2016).
- [19] P. Vilarinho, “Apontamentos da disciplina de Tecnologia cerâmica,” Universidade de Aveiro (2015).
- [20] A.T. Fonseca, “Tecnologia do processamento cerâmico”. Lisboa, Universidade Aberta (2000).
- [21] W.E. Worral, *Ceramic Raw Materials*, 2nd Revisi. Pergamon Press (1982).
- [22] CIE. Recommendations on uniform colour spaces, colour difference equations, psychometrics colour terms. Supplement no 2 of CIE Publ No 15. Paris: Bureau Central de la CIE: CIE Publ. (1978).
- [23] Ribeiro M. J. P. M., “Valorização de resíduos industriais e formulação de novas composições cerâmicas: reactividade e comportamento térmico e eléctrico”, Tese de doutoramento em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade de Aveiro, Aveiro (2004).